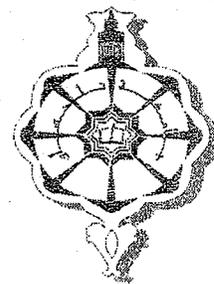


République Algérienne Démocratique et Populaire



MEMOIRE

Présenté à

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID - TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

-Département de chimie-

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En Chimie

Option : *Catalyse et Chimie Fine*

Par

LAHCENE DRISS

**Préparation et caractérisation des oxydes mixtes
type $M_xO_y-TiO_2$ (M = Si, Ni, Mn et V)
Essais de test catalytique : oxydation du cyclohexane**

Soutenu le 05 /05 / 2005 devant le jury composé de

Président :	A. MANSRI,	Professeur – U. A. B. B. Tlemcen
Examineurs :	A. BENGUEDDACH,	Professeur – U. Oran. Es-Sénia
	R. BACHIR,	Maître de conférences – U.A.B.B. Tlemcen
	R. HAMACHA	Maître de conférences– U. Oran. Es-Sénia
Rapporteur :	A. CHOUKCHOU-BRAHAM,	Professeur – U. A. B. B. Tlemcen



DEDICACE

A la mémoire de mon père

A ma mère, une femme exceptionnelle qui, par son amour, son dévouement et son soutien inconditionnel m'a permis d'arriver là où je suis.

A mes frères et mes sœurs.

A toute ma famille et tous mes amis(es).

A tous ceux qui me sont chers.



Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique « L.C.S.C.O » de l'université Abou bekr Belkaid de Tlemcen ; sous la direction de monsieur A. Choukchou-Braham.

Je remercie mon encadreur Monsieur, A. Choukchou-Braham, professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir guidé tout au long de ce travail, pour m'avoir fait profiter de sa grande culture scientifique ainsi que pour les conseils qu'il m'a donné. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie vivement Monsieur A. Mansri, professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur A. Bengueddach, professeur à l'université Es-Senia d'Oran pour m'avoir facilité la réalisation des analyses DRX au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail. Mes remerciements vont également à M^{me} R. Hamacha, Maître de Conférences à l'université d'Es-Senia d'Oran pour avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur R. Bachir, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen, pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de mon travail. Je le remercie aussi d'avoir accepté de siéger à ce jury.

J'adresse mes remerciements à M^{elle} S. Bedrane, Maître Assistant à l'université de Tlemcen de m'avoir aidé à interpréter certains de mes résultats.

Je remercie Messieurs A. Cheriti, D. Bassou et A. Benghalem pour les analyses FT-IR qu'ils m'ont fait.

Enfin, j'exprime mes sentiments les plus cordiaux à tous mes collègues de laboratoire, dont l'aide et l'amitié m'ont été précieuses.

Sommaire -----	
Introduction -----	1
CHAPITRE - I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE -----	4

I) Procédé Sol -Gel

<i>I-1) Historique</i> -----	5
<i>I-2) Introduction</i> -----	5
<i>I-3) Définitions</i> -----	6
<i>I-4) Principes physico-chimiques</i> -----	6
<i>I-5) Précurseurs</i> -----	6
<i>I-6) Mécanismes réactionnels</i> -----	8
<i>a) Hydrolyse</i> -----	8
<i>b) Condensation</i> -----	8
<i>b-1) Olation</i> -----	9
<i>b-2) Oxolation</i> -----	10
<i>I-7) Transition sol-gel</i> -----	13
<i>I-8) Paramètres influençant la cinétique des réactions</i> -----	14
<i>a) Température</i> -----	14
<i>b) Choix de l'alkoxyde et de sa concentration</i> -----	14
<i>c) Solvant</i> -----	15
<i>d) pH du sol (choix du catalyseur)</i> -----	15
<i>I-9) Influence du séchage</i> -----	15
<i>a) Xerogels</i> -----	16
<i>b) Aérogels</i> -----	17
<i>I-10) Calcination</i> -----	19
<i>I-11) Applications du procédé sol-gel</i> -----	19

II) Oxydation du cyclohexane

<i>II-1) Introduction</i> -----	21
<i>II-2) Oxydation du cyclohexane par des catalyseurs préparés par voie sol-gel</i> -----	23
<i>II-3) Influence de solvant sur l'oxydation du cyclohexane</i> -----	25
<i>II-4) Effet de différent oxydants sur l'oxydation du cyclohexane</i> -----	29
<i>a) Peroxyde d'hydrogène(H₂O₂)</i> -----	29

b) Hydroperoxyde ter-butylque (TBHP)-----	30
c) Oxygène moléculaire(O ₂)-----	31
	33

CHAPITRE II-----

Partie expérimentale

II.1 Réactifs utilisés-----	34
II.2 Préparation des oxydes mixtes type M _x O _y -TiO ₂ par voie Sol-Gel-----	35
II-3. Caractérisation des catalyseurs -----	39
II.3.1 Diffraction des Rayons X (DRX)-----	39
a) Principe-----	39
b) Loi de Bragg -----	40
c) Repérage des pics : 2θ ou d-----	40
d) Mode opératoire-----	41
II.3.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)-----	41
a) Principe-----	41
b) Mode opératoire-----	42
II.3.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T-----	42
a) Principe-----	42
b) Calcul de la surface spécifique-----	44
c) Mode opératoire-----	44
II.3.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) -----	45
II.4. Tests catalytiques -----	46
II. 4.1. Modes opératoires-----	46
II.4.2. Analyse du mélange réactionnel -----	47
II.4.2.1. Analyse de phase aqueuse par dosage iodométrique-----	47
II.4.2.2. Analyse de la phase organique par Chromatographe en Phase Gaz(CPG)-----	48
a) Principe de la technique-----	49
b) Conditions d'utilisation-----	50
c) Etalonnage de la CPG-----	51
d) Calcul des concentrations -----	52

CHAPITRE – III RESULTATS ET DISCUSSIONS-----

III) Caractérisation et réactivité de M_xO_y - TiO_2 M = (Si, Ni, Mn)

III.1. Diffraction des Rayons X (DRX)-----	54
a) 20% SiO_2 - TiO_2 -----	54
b) 20% NiO - TiO_2 -----	55
c) 20% MnO - TiO_2 -----	56
III.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)-----	58
a) 20% SiO_2 - TiO_2 -----	58
b) 20% NiO - TiO_2 -----	61
c) 20% MnO - TiO_2 -----	64
III.3 : Test catalytique-----	67
III.3.1. Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée-----	67
a) 20% SiO_2 - TiO_2 / H_2O_2 -----	67
b) 20% NiO - TiO_2 / H_2O_2 -----	70
c) 20% MnO - TiO_2 / H_2O_2 -----	72
III.3.1.1. Etude comparative-----	75
III.3.2. Oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire-----	77
a) 20% SiO_2 - TiO_2 / O_2 -----	77
b) 20% NiO - TiO_2 / O_2 -----	79
c) 20% MnO - TiO_2 / O_2 -----	80
III.3.2.1. Etude comparative-----	82

IV) Caractérisation et réactivité de V_2O_5 - TiO_2

IV.1. Diffraction des Rayons X (DRX)-----	84
IV.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)-----	85
IV.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)-----	86
IV.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T-----	88
IV.5. Test Catalytique-----	89
a) Dosage iodométrique-----	89
b) Analyse par chromatographie en phase gaz (CPG)-----	92
1) Effet de solvant-----	93
2) Influence de l'initiateur-----	93
Conclusion-----	97
Bibliographie-----	100

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes métalliques suscitent depuis longtemps, un intérêt technologique et industriel justifié par leurs propriétés diverses (optiques, électriques et magnétiques...), associées à leurs caractéristiques générales telles que la dureté mécanique, la stabilité thermique et l'inertie chimique. Le grand rapport surface /volume rend leur utilisation intéressante en catalyse [1].

Les oxydes mixtes ont été largement répandus dans la catalyse parce que les propriétés des différents oxydes simples peuvent être modifiées par la présence des phases voisines. Les oxydes mixtes améliorent l'activité et la sélectivité des catalyseurs au moyen de la formation des nouvelles surfaces qui peuvent provoquer la formation de sites acides ou basiques [2]. Une autre approche, est la synthèse d'un composé précurseur d'oxyde le plus homogène possible par les méthodes Sol-Gel [3], la précipitation des sels minéraux [4] ou la cohydrolyse des complexes organiques [5].

Le procédé dit Sol-Gel, terme introduit par le « Oak Ridge National Laboratory » (ORNL), peut être défini [3] comme suit : « le procédé Sol-Gel part d'une solution d'un matériau précurseur adéquat (Sol) qui est alors gélifié (Gel) puis finalement converti en un produit par traitement chimique ou thermique.

L'utilisation des oxydes mixtes comme catalyseurs a été très développée ces dernières années. L'étude bibliographique montre que TiO_2 est modifié avec d'autres oxydes comme Fe_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 et MoO_3 afin de changer sa propriété structurale ou sa surface et aussi afin d'améliorer son activité [6].

Le développement des catalyseurs d'oxydation sélective des hydrocarbures est un grand défi qui a été extensivement étudié et discuté d'une manière critique ces dernières années [7]. L'oxydation du cyclohexane est un exemple typique de ce genre de réaction. Celle-ci a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années [8], en utilisant l'oxygène moléculaire, l'eau oxygénée, ou l'hydropéroxyde de tertio-butyle comme oxydant.

Au niveau du laboratoire, notre équipe s'est intéressée à l'étude de la réaction d'oxydation du cyclohexane où divers travaux ont été effectués. Nous citerons ceux qui ont déjà été présentés :

t-BuOOH/RuO₂ [9], H₂O₂/RuO₂ [10], H₂O₂/Ru supporté sur Al₂O₃ [11], H₂O₂, O₂ / M_xO_y-Al₂O₃ [12]. Le développement des catalyseurs d'oxydation du cyclohexane dans des conditions douces reste toujours un grand défi.

Ce mémoire a pour but dans un premier temps, de préparer et de caractériser quelques oxydes mixtes de type 20%MnO-TiO₂, 20%NiO-TiO₂, 20%SiO₂-TiO₂, 20%V₂O₅-TiO₂. Dans un deuxième temps, d'étudier la réactivité dans l'oxydation du cyclohexane en présence de H₂O₂ ou O₂ comme oxydant.

Un intérêt tout à fait particulier réside dans la première partie de notre travail sur le procédé Sol-Gel et ses différents paramètres. Nous représenterons par la suite quelques systèmes les plus intéressants pour le processus d'oxydation du Cyclohexane.

La deuxième partie porte sur la présentation des conditions opératoires, des techniques de préparation et de caractérisation par diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier (FT-IR), Microscopie Electronique à Transmission (MET), détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T, analyse par Chromatographie en phase gaz ainsi que le dosage iodométrique.

Dans la troisième partie, nous aborderons dans un premier temps, les résultats des analyses DRX et FT-IR des échantillons préparés 20%M_xO_y-TiO₂ (M = Si, Ni, Mn) par trois solvants de préparation. Nous discuterons par la suite les résultats des tests catalytiques de nos matériaux de la réaction d'oxydation du cyclohexane, en utilisant l'eau oxygénée ou l'oxygène moléculaire comme oxydant.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats d'analyse DRX, FT-IR, MET, BET de 20%V₂O₅-TiO₂ préparé par voie Sol-Gel. Nous discuterons par la suite les résultats des tests catalytiques de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Nous verrons l'influence du solvant et d'initiateurs en utilisant l'eau oxygénée comme oxydant.

Enfin, dans la dernière partie du travail, nous présenterons une conclusion sur les résultats aux quels nous sommes parvenus.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I) Procédé Sol-Gel

I-1) Historique :

Le premier rapport utilisant TEOS dans un procédé de Sol-Gel a été publié par Ebelaman en 1846 [13]. Il a observé des produits monolithes résultant de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS. Dans les années 1930, Geffcken [14] a identifié des alkoxides qui ont été utilisés pour la préparation des films d'oxydes. Schroeder et coll [15] ont confirmé les résultats de Geffcken vers la fin des années 1960. Durant les années 1960 -1970, l'industrie céramique s'est basée sur des gels formés par hydrolyse et par condensation des alkoxydes synthétisés. Des verres à plusieurs composants ont été indépendamment développés par Leven, Thomas [16] et Dislich [17].

I-2) Introduction :

La chimie des solutions offre des possibilités considérables pour réaliser des combinaisons variées permettant la synthèse des solides de structures et de compositions morphologiques très différentes. C'est aussi une chimie « douce », effectuée le plus souvent à température ambiante ou vers 200 à 300 °C dans les conditions hydrothermales usuelles, qui permettent d'obtenir des phases métastables. Les conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux très purs et homogènes. Le contrôle de la texture du solide (porosité, surface spécifique) dans la synthèse douce est beaucoup plus facile que dans la synthèse classique du solide réalisée à haute température [1].

Ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [18,19], l'électronique [20], les biomatériaux [21] et la catalyse [22].

I-3) Définitions :

Le procédé sol-gel est une voie colloïdale de synthèse de céramique dans laquelle les étapes intermédiaires comportent une sol ou un gel [23].

Un sol : représente une dispersion stable de particules au sein d'un liquide. Le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. De ce point de vue, les sols se situent entre les solutions et les suspensions.

Un gel : est un réseau solide tridimensionnel développé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal, s'il s'agit des macromolécules, le gel sera polymérique (figure I.1).

On a donc l'apparence d'un corps solide, en dépit de la grande quantité de liquide qui est encore présent ; ce type de matériaux est appelé gel et la transition de l'état de sol (liquide visqueux) à l'état de gel (solide élastique) porte le nom de point de gélification [24].

I-4) Principes physico-chimiques :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel dépendent de ces dosages. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

I-5) Précurseurs :

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_m$ où M désigne un métal de valence m et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils doivent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [25, 26].

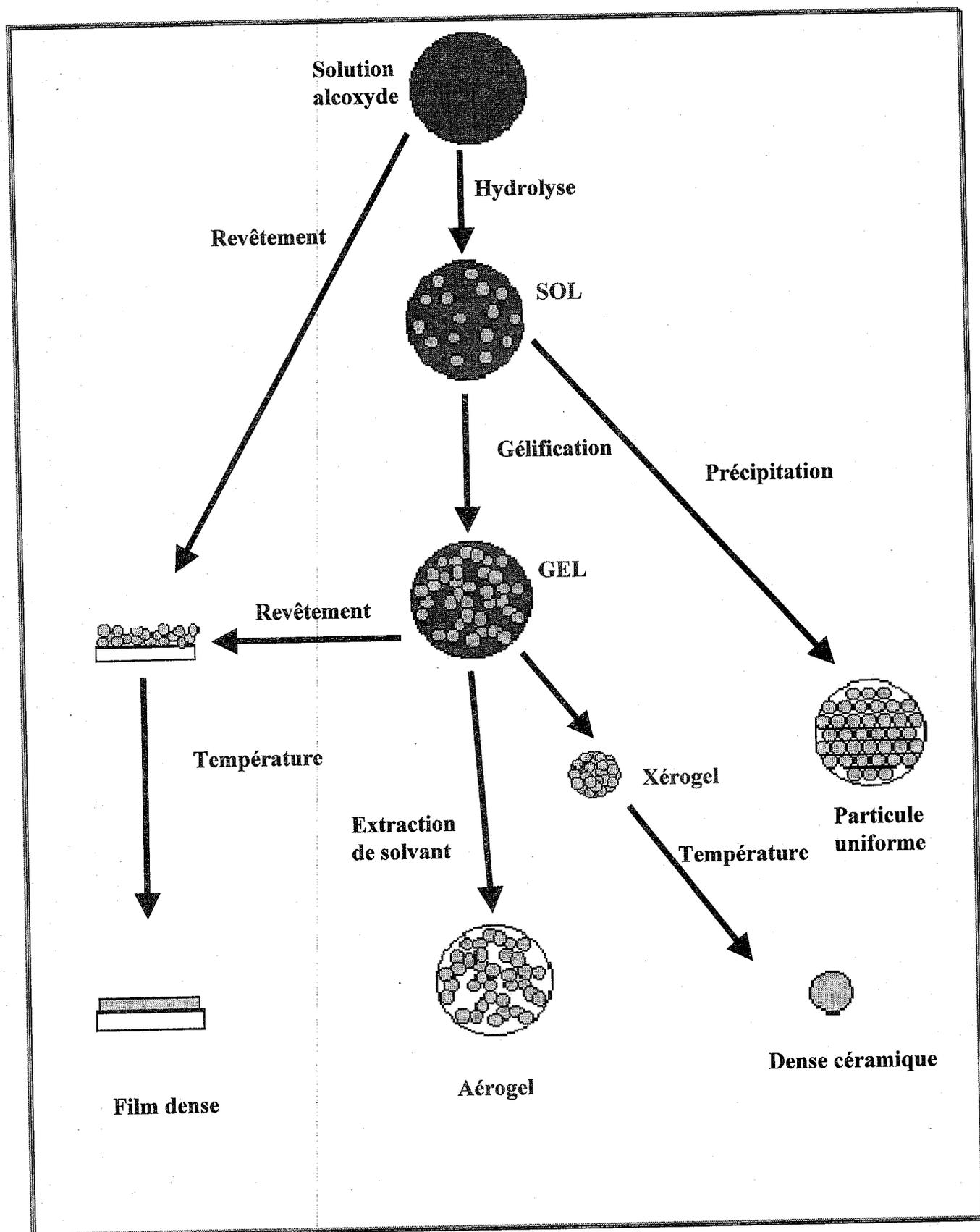


Figure I.1 : Schéma général du procédé Sol-Gel.

I-6 Mécanismes réactionnels :

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées [27].

Les réactions de condensation, d'hydrolyse et de complexation des atomes en solution aqueuse et organique sont les phénomènes impliqués dans la formation du solide par voie sol-gel [1].

a) Hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR est la première étape du processus réactionnel. Celle-ci est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation est créée.

L'hydroxylation s'effectue lorsqu'un acide est ajouté à une espèce oxo (MO_n^{-x}) ou une base introduite sur une forme aquo ($(MOH_2)_n^{+z}$). Ceci entraîne la formation du ligand hydroxo sur le monomère.

*Protonation espèce ion-oxo :

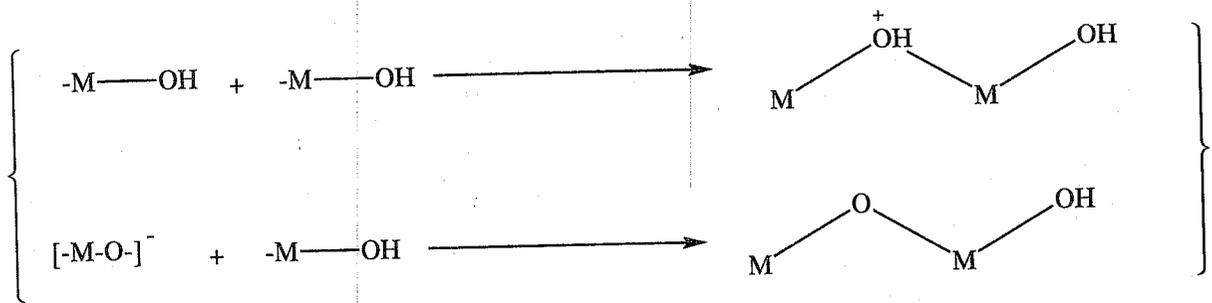


*Déprotonation espèce ions aquo :

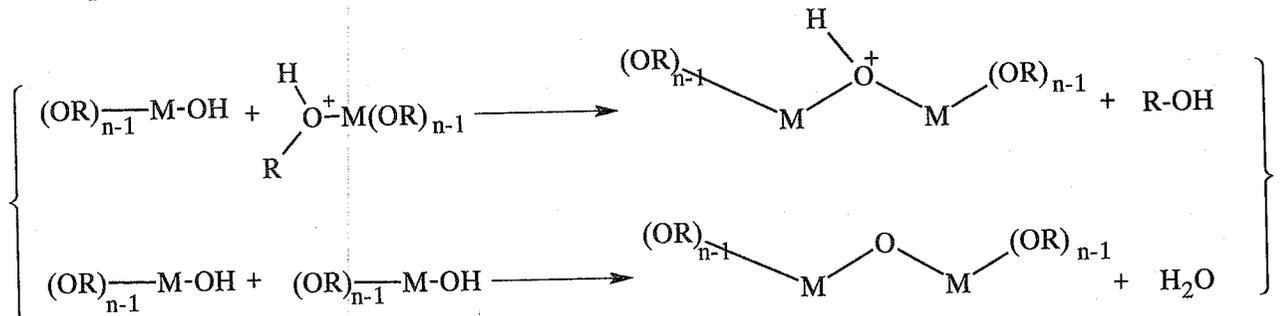
**b) Condensation :**

Dès qu'une espèce hydroxylée apparaît en solution, la condensation peut intervenir entraînant la formation des ponts oxygènes entre les cations.

Cas général :



cas en présence des alkoxydes :



En milieu acide, la coordinance maximum du cation est toujours atteinte dans le complexe monomère aquo-hydroxo, de sorte que la réaction doit procéder par une substitution nucléophile. Cette réaction peut se dérouler selon l'un des trois mécanismes [28]:

- Dissociation
- Association
- Mécanisme concerté appelé aussi déplacement direct.

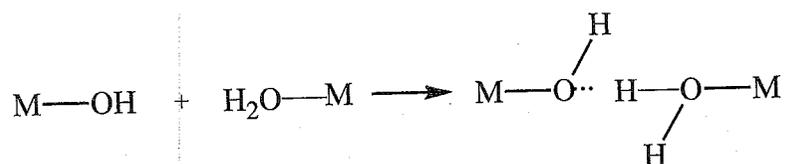
Lorsque ces deux dernières réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

b-1) Olation :

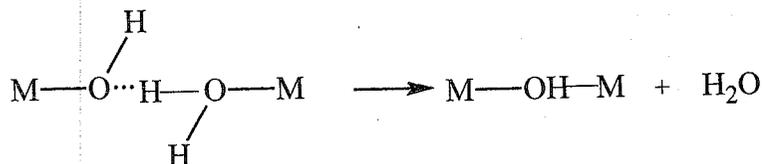
La condensation des cations par olation procède par formation de pont hydroxo (ponts ol) [29].

La réaction d'olation aura lieu entre des formes aquo-hydroxo (ou aquo-hydroxo et aquo). La réaction met en jeu l'élimination du ligand aquo $M-OH_2$ dont la cinétique est gouvernée par la labilité du groupement H_2O qui est en général élevée [1].

Cette réaction procède selon un mécanisme associatif avec formation d'un complexe à sphère externe ou d'une paire d'ions dans l'état de transition.



Suivie de la rupture de la liaison M-OH₂ et de l'élimination du ligand aquo :



Les ponts [H₃O₂] ont une durée de vie assez longue à cause de l'inertie chimique des cations, mais leur stabilité est faible. Avec des éléments plus réactifs, le pont OH étant plus stable, se forme immédiatement et les intermédiaires formés sont isolés (figure I.2).

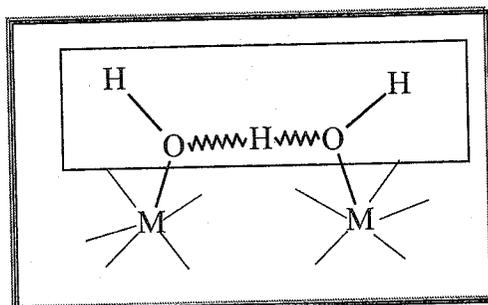


Figure I.2 : Ligand pontant [H₃O₂]

Dans la liaison M-(OH₂) le groupement aquo est plus labile lorsque la charge formelle Z du cation est faible et sa taille est grande (faible pouvoir polarisant du cation)[30, 31].

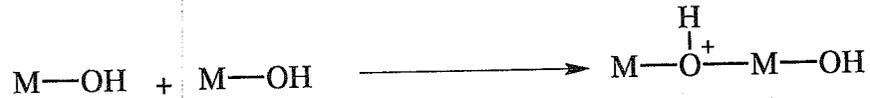
b-2) Oxolation :

L'oxolation entraîne la formation de pont oxo entre les cations lorsqu'aucun ligand aquo n'est présent dans le sphère de coordination des cations [32].

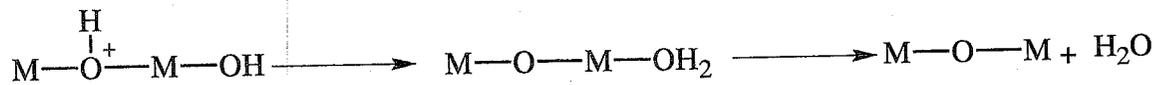
Dans une forme anionique oxo-aquo d'un élément, les ligands portent une charge partielle fortement négative. La formation d'un pont oxo entre de telles entités dans les quelles la coordinence maximum du cation est satisfaite, implique une substitution suivie de la formation d'un groupement partant tel que la molécule d'eau.

Il semble par conséquent, que la réaction d'oxolation suit globalement le mécanisme associatif SN_2 qui peut se décomposer en deux étapes :

- i) addition nucléophile avec formation d'un pont ol qui conduit à un état de transition instable du fait de l'augmentation de coordinence



- ii) transfert du proton de pont ol vers le ligand OH terminal pour former un ligand aquo à éliminer :



Les éléments tétravalents sont trop polarisants pour former des hydroxydes $M(OH)_4$ stables. La déshydratation spontanée par oxolation conduit à l'oxyde MO_2 .



L'oxyde TiO_2 possède plusieurs variétés cristallines, la phase rutile thermodynamiquement stable et la phase anatase, métastable. Dans les réseaux d'oxygène respectivement hexagonal compact et cubique à face centrée, les positions du titane octaédrique sont liées par les arêtes et les sommets dans la rutile et par les arêtes seulement dans l'anatase (figure I. 3). La transformation anatase-rutile a lieu entre 400 et 1200 °C et elle est fortement influencée par la nature des anions présents dans le milieu du Sol-Gel ou par précipitation. Il existe d'autres polymorphes de TiO_2 , en particulier la broockite formée par synthèse hydrothermale [33].

Selon les conditions expérimentales de la préparation en milieu peu ou non complexant (solution acide chlorhydrique ou nitrique), le titane forme l'oxyde TiO_2 de variété rutile en milieu acide et à température élevée. La variété anatase est obtenue dans des conditions d'acidité moins fortes et à des températures plus basses.

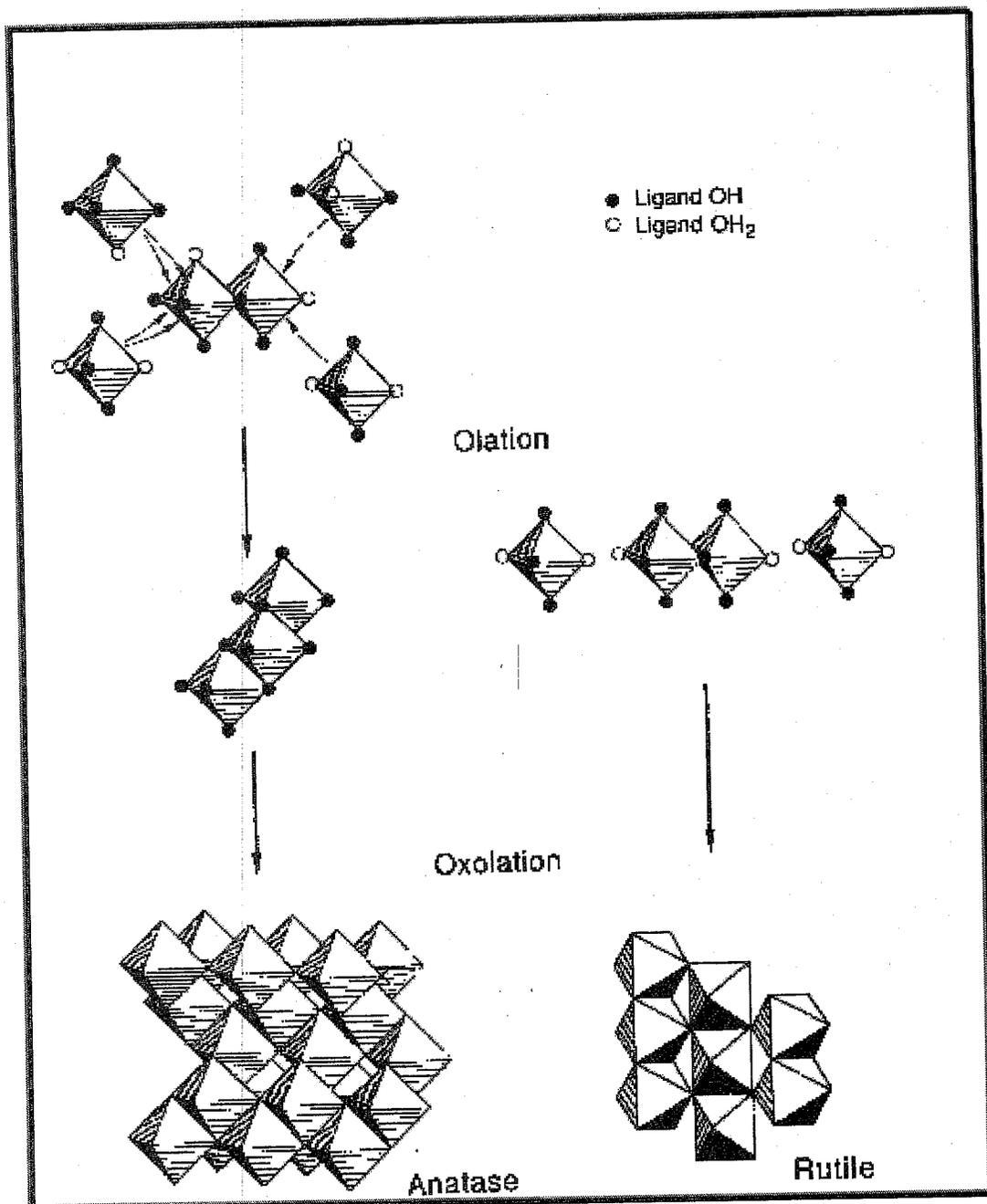


Figure I.3 : Chemins réactionnels possibles de formation des phases rutile et anatase de l'oxyde TiO₂ a partir de solutions aqueuses.

I-7) Transition Sol-Gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques sont créés et dont la taille croît avec le temps.

Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [34].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure (I.4). A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vue comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [35]. Leurs éliminations se fait par évaporation.

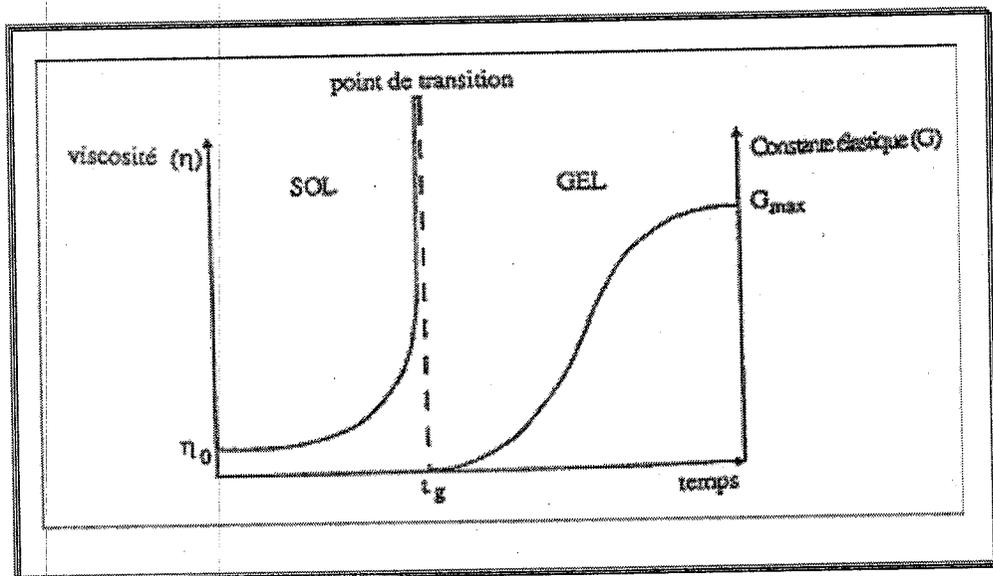


Figure I.4: Evolution de viscosité de la solution et de la constante élastique (t_g) correspond au temps bout du quel la transition sol-gel est atteinte.

I-8) Paramètres influençant la cinétique des réactions :

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et par conséquent, elle détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration.

a) Température :

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

b) Choix de l'alkoxyde et de sa concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [36].

Il faut noter aussi que la quantité d'eau utilisée dans la préparation sol-gel et la vitesse par laquelle est ajoutée influencent les caractéristiques du gel. La grandeur est habituellement exprimée en terme de rapport d'hydrolyse h , défini comme le nombre de mole d'eau par le nombre de mole d'alkoxyde métallique, $M(OR)_m$. Il y a trois régions spécifiques d'intérêt [37] :

- $h < 1$: Un réseau infini formé rarement en raison de la basse fonctionnalité du précurseur vers la condensation. Puisqu'il y a peu de groupe M-OH pour réticuler, la gélification ou la précipitation ne peut pas se produire quand il n'y a pas excès local de l'eau.
- $1 < h < m$: Les gels polymériques peuvent se former.

- $h > m$: Les polymères réticulées, les gels particuliers peuvent se former quand un excès d'eau est ajouté à l'alkoxyde.

c) Solvant :

Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [38]. Il est également possible de préparer un gel sans solvant en utilisant un autre moyen, tel que l'irradiation d'ultrasons [39] qui est utilisée comme technique pour homogénéiser un mélange autrement non miscible d'alkoxyde/eau.

d) pH du sol (choix du catalyseur):

Etant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH joue un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , est attiré par le métal M , il privilégie la formation de liaison $M-O-M$ (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation [40].

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

I-9) Influence du séchage :

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, quelle soit massive, en couches minces ou en poudre. Le volume de la phase solide étant très faible, si sa structure ne se modifie pas de manière significative pendant l'étape de séchage, nous pouvons espérer obtenir un solide avec une porosité importante, à la place de l'espace précédemment occupé par le liquide. En obtient deux types de gels : les xérogels et les aérogels.

a) *Xerogels* :

La méthode la plus simple de sécher un gel est bien évidemment de le chauffer à une température modérée et à pression normale ou légèrement supérieure. Seulement, pendant l'évaporation à l'intérieure des pores d'un liquide en équilibre avec sa propre vapeur, une force superficielle apparaît à l'interface ; si les interactions solide- liquide sont plus fortes que les interactions liquide- liquide (liquide mouillant); ce dernier aura tendance à former un ménisque concave ce qui va créer une pression à l'intérieur [41].

La valeur de cette tension superficielle est donnée par l'équation de Laplace :

$$P = -2\gamma_{IV}/R$$

Avec γ_{IV} : coefficient de tension superficielle interfaciale (N/m).

R : rayon du ménisque (m).

P : pression capillaire (N/m²).

Pour des liquides qui mouillent très bien, le rayon du ménisque sera pratiquement égale au rayon de pore. Dans les petits pores, cette pression peut atteindre des valeurs très élevées et surtout pour des liquides qui ont une valeur importante de γ_{IV} . La phase liquide du gel est en tension et par réaction, le réseau solide sera soumis à une contrainte de compression. Cette pression va provoquer une contraction du gel ce qui va entraîner une diminution importante de l'espace intérieur du gel sec, donc de la porosité (figure 1.5). De plus, de très petits pores peuvent effectivement être détruits par cette force et la distribution poreuse du matériau sec sera complètement différente de celle du gel d'origine.

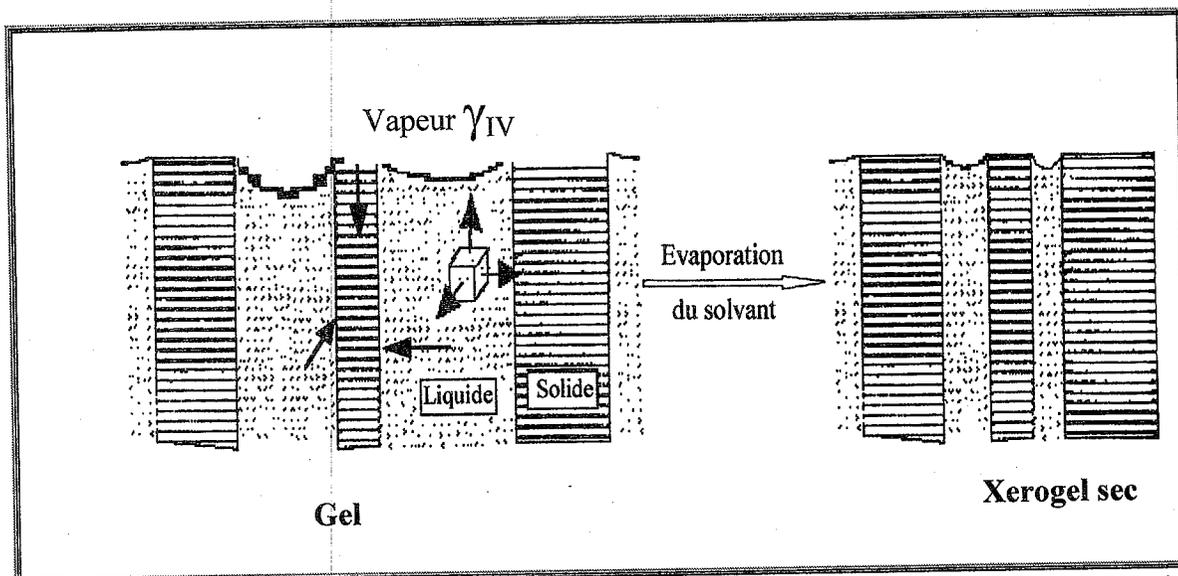


Figure I.5 : Retrait pendant le séchage classique d'un gel

b) *Aérogels* :

Si le séchage se déroule dans des conditions de pression et de température supérieure à celles du point critique du solvant, il n'y a plus de séparation entre la phase liquide et la phase gaz ; par conséquent, il n'y aura plus de la tension superficielle et la structure poreuse du gel pourra être conservée.

Kistler a été le première à entrevoir la possibilité de préserver une porosité importante pour un gel en évacuant la phase liquide dans son état supercritique [42, 43].

Il y a plusieurs manières de préparer des aérogel. La figure I.6 présente les différents types de préparation selon la nature du solvant. Les aquagels posent plusieurs problèmes, nous pouvons citer : le point supercritique élevé de l'eau, l'appareillage pour le séchage est volumineux et très coûteux. De plus, en condition supercritique, l'eau pose d'énormes problèmes de réactivité et de corrosion.

La voie qui utilise la succession aquagel-acétogel-carbogel est la plus propre. L'eau joue le rôle d'agent d'hydrolyse et de solvant. Les alcools (ou d'autres comme solvants organiques) ne sont pas employés et le séchage final a lieu dans des conditions modérées, celles correspondantes aux dioxyde de carbone [44]. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode impose des températures et des pressions élevées.

Les oxydes mixtes mésoporeux TiO_2-SiO_2 séchés par l'extraction semi - continue avec du CO_2 supercritique se sont avérés d'excellents catalyseurs pour l'époxydation des alcènes, des alcénols, et des alcénones avec l'hydroperoxyde d'alkyle (45,46). La structure et l'activité de ces aéro-gels ont été contrôlées par l'ajustement de la préparation de sol-gel et du procédé de séchage (47).

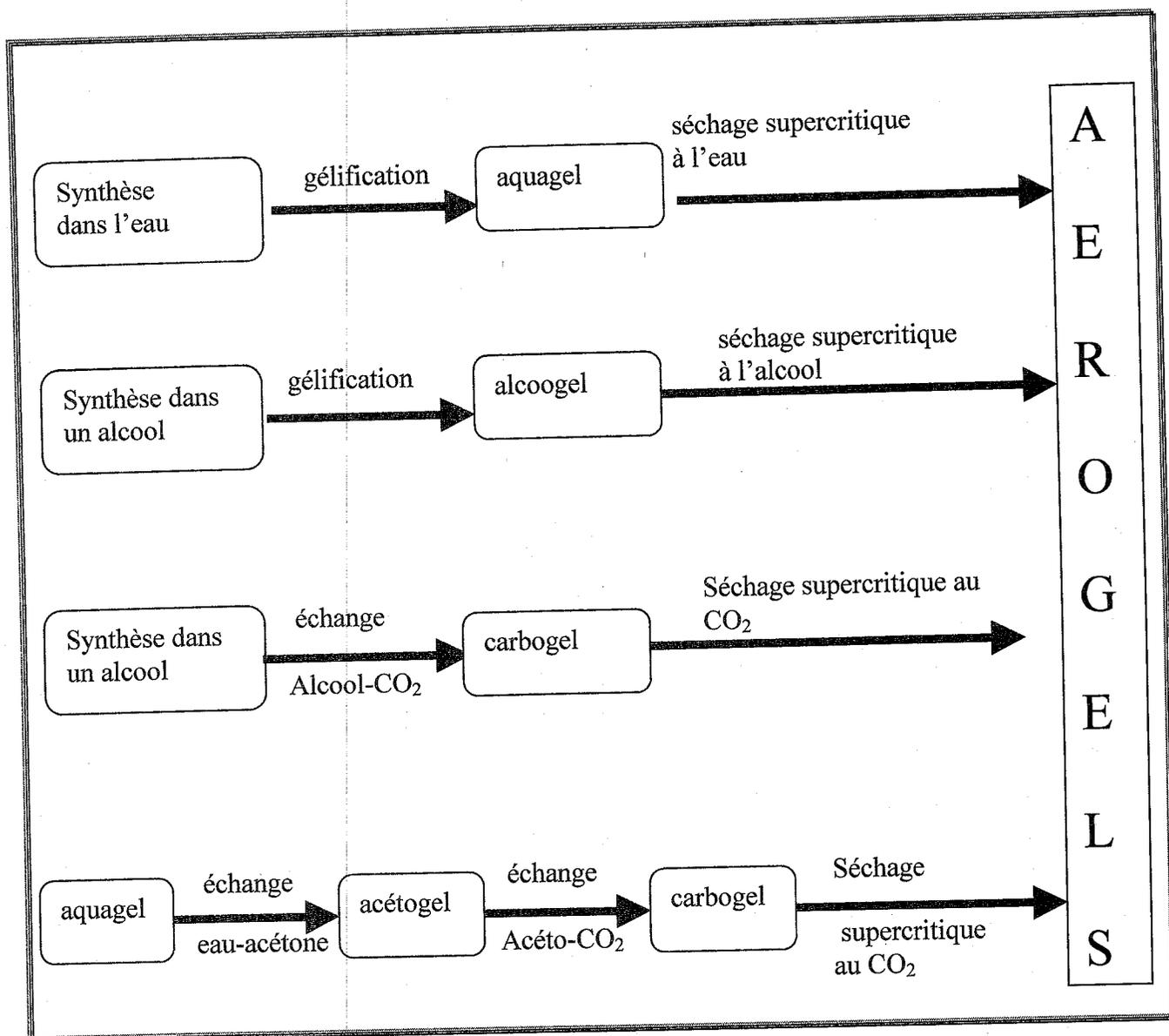


Figure I.6 : Différents types d'aérogels

1-10) Calcination :

Après élimination du liquide des pores, un autre traitement thermique est nécessaire pour convertir un xerogel ou un aérogel en forme catalytiquement actif. Souvent, la calcination est faite en présence d'un gaz réactif (par exemple l'oxygène, ou l'hydrogène) ou d'un gaz inerte comme l'azote afin d'éliminer tous les produits organiques résiduels ou d'oxyder l'échantillon.

L'exposition de l'échantillon à une haute température sur une période large conduit au frittage et par conséquent à une diminution de la surface spécifique.

Le processus peut également faire cristalliser le matériel dans différentes formes structurales. Ainsi les caractéristiques physiques d'un produit dépendent du temps de chauffage et de la nature de gaz [48].

I-11) Applications du procédé Sol-Gel :

Le procédé sol-gel est largement utilisé dans plusieurs domaines comme les expériences de physique nucléaire pour la détection subatomique par effet Cerenkov [49], ou pour le revêtement des fibres optiques [50], la fabrication de céramique [22], d'isolant thermique [51], d'isolant électrique [53]. D'autres applications de ces remarquables matériaux préparés par ce procédé sont le stockage de combustible tels que l'hydrogène [53], ou l'utilisation pour le traitement des eaux résiduelles [54] ou la catalyse [22].

Les propriétés texturales des matériaux préparés par voie sol-gel trouvent une grande application dans la catalyse. Nous présentons les différentes réactions qui ont été réalisées en présence des catalyseurs préparés par voie Sol-Gel dans le tableau I. 1.

Tableau I.1: Les Différentes réactions catalysées par des matériaux Sol-Gel.

Réaction	Catalyseur	Réfé
Nitro oxydation des alcènes	PbO-ZrO ₂ , PbO-Al ₂ O ₃	[55]
Hydrotraitement de fragment de pétrole	Ni-Mo/TiO ₂ -ZrO ₂	[56]
Réduction sélective catalytique de NO par NH ₃	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ - TiO ₂	[57]
Réduction sélective catalytique de NO	V ₂ O ₅ - TiO ₂ -SiO ₂	[58]
Oxydation sélective catalytique de NH ₃	Fe ₂ O ₃ - TiO ₂	[58]
Isomérisation de 1-butene	Nb ₂ O ₅ - SiO ₂	[59]
Epoxydation des alcènes	TiO ₂ -SiO ₂	[60]
Oxydation du cyclohexane	CrO ₃ - SiO ₂	[61]

Le procédé Sol-Gel possède les avantages suivants [48] :

- ▶ La préparation des matériaux à basse température ;
- ▶ Le contrôle facile de la cinétique des processus (donc de la structure et de la composition) ;
- ▶ La haute pureté ;
- ▶ L'homogénéité des produits finaux (parce que les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaires) ;
- ▶ La fabrication des matériaux à différentes formes physiques;
- ▶ La possibilité de préparer des phases métastables.

Les principaux inconvénients de ce procédé sont [48] :

- ▶ Le coût élevé pour la majorité des précurseurs alkoxydes ;
- ▶ Le temps du procédé est long ;
- ▶ La production volatile.

II) Oxydation du cyclohexane

II-1) Introduction :

L'oxydation du cyclohexane n'est pas très efficace pour la majorité des processus industriels chimiques [62]. La production industrielle significative des dérivés du cyclohexane qui est de 10^6 tonnes/ année de la cyclohexanone seule, a stimulé les études visées pour l'oxydation du cyclohexane dans des conditions plus douces, où l'énergie est conservée. Ces études se sont substituées ceux méthodes industrielles classiques [63]. La cyclohexanone et le cyclohexanol sont convertis mondialement en nylon6 et nylon6,6.

Au début des années 1940, Du Pont a développé le processus d'oxydation du cyclohexane par l'air pour donner le cyclohexanol et la cyclohexanone, en utilisant le naphthate de cobalt ou le cobalt comme catalyseur [64,65]. Dans ce processus, plusieurs sous-produits, à savoir, des acides mono-et dicarboxyliques, esters, aldhydes, cétones et d'autres matériaux oxygénés, ont été préparés. Plus tard, dans les années 1950 les scientifiques d'Halcon international ont développé un nouveau processus où l'acide méta-borique anhydre a été ajouté comme boue dans le réacteur d'oxydation [66].

Ces dernières années l'oxydation du cyclohexane, aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène, a fait l'objet de plusieurs recherches [8, 67].

Plusieurs tentatives ont été faites pour substituer le processus classique (de conversion du cyclohexane (ane) de 4% avec une concentration de cyclohexanol (ol) de $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ après 40 minutes), par les systèmes biomimétiques qui peuvent catalyser l'oxydation sélective des alcanes à température ambiante avec différents oxydants [68,69].

Oei-Suk Park et col. [70] ont examiné l'effet des oxydes des métaux (Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , MnO_2 , MoO_3 , WO_3 et ZnO) sur l'oxydation du cyclohexane par le système Gif-KRIT. Ils ont constaté que l'acidité des oxydes de métaux a influencé l'activité et la sélectivité. En présence d'un oxyde de métal acide où l'état d'oxydation est élevé tel que MnO_2 ou Fe_2O_3 , la conversion du cyclohexane en cyclohexanone et en cyclohexanol est importante. Le système est sélectif en cyclohexanone. Sur la base de leur résultats expérimentaux, ils ont proposé un nouveau mécanisme de réaction de l'oxydation biomimétique en utilisant divers oxydes de

métaux (figure I.7). Lorsque les oxydes de métaux sont plus acides, sont employés, l'oxo-métal devient instable et réagit rapidement avec les hydrocarbures.

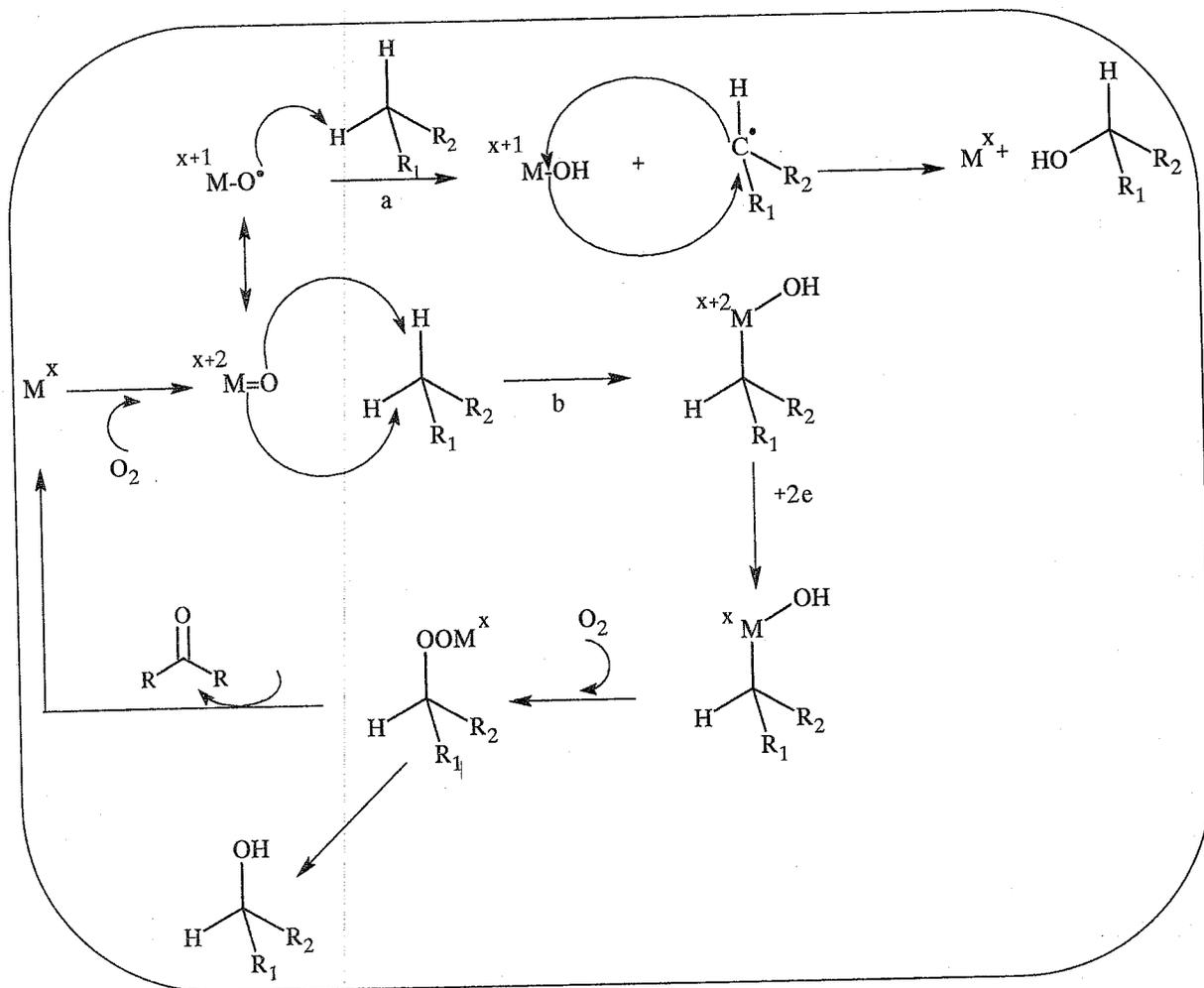


Figure I.7: Nouveau mécanisme proposé de la réaction d'oxydation par le système biomimétique en utilisant de divers oxydes de métaux dans la réaction de Gif-KRIT [70].

II-2) Oxydation du cyclohexane par des catalyseurs préparés par voie Sol-Gel :

Beaucoup d'efforts ont été effectués dans les dernières années sur le développement de nouveaux systèmes catalytiques hétérogènes pour l'oxydation sélective des hydrocarbures.

Les avantages de la méthode de Sol-Gel sont : l'homogénéité supérieure de la distribution en métal, la grande surface spécifique, les distributions des pores de grandeurs bien définies, la possibilité pour préparer des matériaux à plusieurs composants et le contrôle de la polarité par le choix du précurseur [71,72].

Les métallo-silicates amorphes peuvent être facilement préparés par voie Sol-Gel [73]. Schuchardt et Col. [61] ont étudié l'oxydation du cyclohexane avec le TBHP catalysée par $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ préparé par voie Sol-Gel. Les résultats de la réaction (tableau I. 2) montrent que le rendement total et le rapport one/ol augmentent lorsque la température de travail augmente de 70°C à 100°C .

Tableau I.2 : Oxydation du cyclohexane par TBHP catalysée par $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

C_6H_{12} : 95 m.mol ; TBHP : 9,5 m.mol ; catalyseur : $2,3 \cdot 10^{-2}$ m.mol en Cr ; t : 8h

		Distribution des produits (%)			
T ($^\circ\text{C}$)	TON ^(a)	one	ol	CHHP	Autres ^(b)
70	95	85	3	10	2
80	120	75	2	6	17
100	185	69	0	0	31

a) Mole de produits oxydés /mole de chrome dans le catalyseur.

b) les produits majoritaires bicyclohexyle et acide adipique.

Schuchardt et Col. [74, 75,76] ont préparé et testé des métallo-silicates Cu-SiO_2 , Ce-SiO_2 et Cr-SiO_2 . Ces catalyseurs ont été préparés par voie Sol-Gel et utilisés dans l'oxydation du cyclohexane en utilisant le TBHP comme oxydant.

Le Cu-SiO_2 [74] est actif et sélectif dans l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone. Il donne une conversion de 4,4 % après 24 heures avec une sélectivité de 84% en cyclohexanone.

Le Cr-SiO_2 [76] donne une conversion de 5,6% après 24 heures avec une sélectivité de 87% en mélange ol/ one.

Les catalyseurs Ce-SiO₂ sont également actifs pour l'oxydation du cyclohexane par le TBHP [75]. Ces catalyseurs ont été préparés par différentes procédures : Sol-Gel, synthèse hydrothermique, ainsi que par d'autres techniques de préparation. Les meilleurs résultats de la réaction d'oxydation ont été obtenus à 343 K, dans l'acétone, avec les matériaux issus de la synthèse hydrothermique. Une conversion supérieure à 12% a été trouvée.

La méthode Sol-Gel a été appliquée pour la synthèse de divers metallosilicates [77]. Ti-aéro et xerogels [78] ont été synthétisés et se sont avérés des catalyseurs actifs pour l'époxydation des oléfines avec de l'hydroperoxyde tert-butylique. Les V-xerogels sont des catalyseurs actifs pour une variété des réactions d'oxydation comme l'oxydation des alcools secondaires, l'hydroxylation du phénol et l'époxydation des alcènes [79]. Co-xerogels sont des catalyseurs hétérogènes efficaces pour l'oxydation de chaînes latérales des alkyles arènes avec l'hydroperoxyde tert-butylique [80].

Les résultats obtenus à partir de l'oxydation du cyclohexane catalysée par des metallosilicates de divers métaux de transition microporeux, qui ont été préparés par procédé Sol-Gel [60] sont récapitulés dans le (Tableau I.3).

Tableau I.3: Oxydation du cyclohexane par des catalyseur metalosilicates préparés par voie sol-gel [61].

C₆H₁₂ = 95 m.moles 'BuOOH = 9,5 m.moles catalyseur = 100±5 mg T = 348 K t = 24 h

Catalyseur	C ₆ H ₁₀ O (m.mole)	C ₆ H ₁₁ OH (m.mole)	C ₆ H ₁₁ OOH (m.mole)	Conversion (%)
V ₂ O ₅ -SiO ₂	0,19	0,80	0,07	1,1
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	0,97	0,26	0,26	1,6
TiO ₂ -SiO ₂	0,99	0,47	0,47	2,2
ZrO ₂ -SiO ₂	0,17	0,02	0,02	2,9
CuO-SiO ₂	2,70	0,20	0,20	3,9
Mo ₂ O ₅ -SiO ₂	2,30	0,32	0,32	4,4
Co ₂ O ₃ -SiO ₂	2,37	0,52	0,52	5,1
Cr ₂ O ₃ -SiO ₂	4,60	0,42	0,20	5,5

Klein et col. [81] ont rapporté que les oxydes mixtes, amorphes, microporeux, homogènes (AMM) à base de Ti ou de V dans la silice peuvent être préparés par un procédé catalytique acide Sol-Gel. Ces composés catalysent l'oxydation du cyclohexane avec de l'hydroperoxydes de tertio butyle.

Les résultats de l'oxydation sélective du cyclohexane à 353 K. en employant le TBHP comme oxydant peuvent être récapitulés comme suit: AMM-Ti-Si est un catalyseur actif remarquable et ne souffre pas de la désactivation. En comparant le Ti dans les différents matériaux, tels que Ti-MCM-41, Ti-bêta ou TS-1, des conversions plus élevées de cyclohexane peuvent être obtenues pour donner la cyclohexanone (46,3 %), le cyclohexanol (18,5 %) et l'acide adipique (32,1 %) [82].

II-3) Influence du solvant sur l'oxydation du cyclohexane :

L'activité des catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexane est principalement basée sur le bon choix du solvant, qui détermine la polarité du milieu et la taille du substrat qui doit être adsorbé sur la surface catalytique.

Dans l'oxydation du cyclohexane, le meilleur résultats ont été obtenus à 373 K en présence de $\text{Fe}-(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ comme catalyseur. En utilisant l'acétone comme solvant, on obtient après 12 h une conversion du cyclohexane de 19,5 %. Une concentration de $0,19 \text{ mol.l}^{-1}$ d'un mélange cyclohexanone et cyclohexanol a été obtenue avec un rapport one/ol égal à 8 [83].

Récemment, Shul'pin et col. [84] ont obtenu de meilleurs résultats en employant un complexe du manganèse (IV) ($[\text{LMn}^{\text{IV}}(\text{O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}]^{2+}$, L:1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane) comme catalyseur, en présence de l'acide acétique qui empêche la décomposition de H_2O_2 en eau et en oxygène. La réaction forme au départ l'hydroperoxyde de cyclohexyl (CHHP), comme produit prédominant, qui est décomposé en cyclohexanone et en cyclohexanol. A 293 K, une concentration en catalyseur de $0,03 \text{ mmol.l}^{-1}$ et en utilisant l'acétonitrile comme solvant, la concentration en produits d'oxydation est de $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ après 2 h (la conversion du cyclohexane est de 46 %). Ils ont utilisé ce système avec FeCl_3 dans CH_3CN et ont obtenu une conversion du cyclohexane qui avoisine les 8 % après 8 h d'irradiation. C'est un résultat intéressant, mais l'utilisation des systèmes catalytiques basés sur la génération des radicaux d'halogènes n'est pas recommandable en raison des incidences sur l'environnement et les coûts élevés des réacteurs [85].

Schuchardt et col. [86] ont également étudié l'oxydation du cyclohexane avec H_2O_2 catalysée par TS-1 et les meilleurs résultats ont été obtenus à 373 K en utilisant l'acétone comme solvant. Dans ces conditions, la cyclohexanone et le cyclohexanol ont été obtenus avec un rapport one/ol de 1,3 après 24 h.

Natasha et Col. [87] ont observé que la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence du TBHP ou de l'acide m-chloroperoxybenzoinique (m-CPBA) catalysée par polychlorophthaoocyanine de fer ($Cl_{16}PcFe$). Dans ces condition, la sélectivité ne change pas avec les solvants méthanol ou acetonitrile .

Pires et Col. [88] ont continué leurs études sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et en cyclohexanone catalysée par la zéolithe Y (Si/Al=12,5) échangée au cérium(III) en utilisant le TBHP et H_2O_2 comme oxydant dans des conditions douces à 343 K. Ces chercheurs ont montré que l'activité catalytique dépend du caractère basique du solvant utilisé dans la réaction.

P.Slvame et Col. [66] ont étudié l'influence des solvants et des initiateurs sur l'oxydation du cyclohexane en présence du composé mesoporeux (Cr)MCM41. Les résultats de l'effet de solvant et de l'initiateur sont regroupés respectivement dans le tableau (I.4) et le tableau (I.5).

Tableau I.4 : Influence du solvant sur l'oxydation du cyclohexane.

Solvant	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
		Cyclohexanone	cyclohexanol	Cyclohexyl acétate
Acide acétique	98,9	0,3	92,9	6,8
Methanol	36,7	-	98,3	0,4
1,4 dioxane	36,6	2,4	95,9	0,3
Acétone	27,6	25,3	73,7	0,1

*les conditions de réaction / réactif / (H_2O_2) / 1 / 1 ; catalyseurs 3,3 % en masse ; $T^\circ C = 100^\circ C$ et le $t = 12h$.

Tableau I.5 : Influence d'initiateur sur l'oxydation du cyclohexane.

Initiateurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
		Cyclohexanone	cyclohexanol	Cyclohexyl acétate
Butanone -2	98,9	0,3	92,9	6,8
Cyclohexanone	67	31,3	62,5	1,5
Acétone	64,6	32,1	64,1	2,8
Acetaldehyde	45,9	9,7	88,5	1,4

*les conditions de réaction / réactif / oxydant / 1 / 1 ; catalyseurs 3,3 % en masse ; T °C = 100°C et le t = 12h.

Ces chercheurs ont conclu que le meilleur solvant est l'acide acétique. La butanone-2 utilisée comme initiateur donne aussi la meilleure conversion. Ainsi ils ont proposé un mécanisme en présence de l'acide acétique comme solvant, de la butanone-2 comme initiateur et de (Cr) MCM 41 comme catalyseurs (figure I.8).

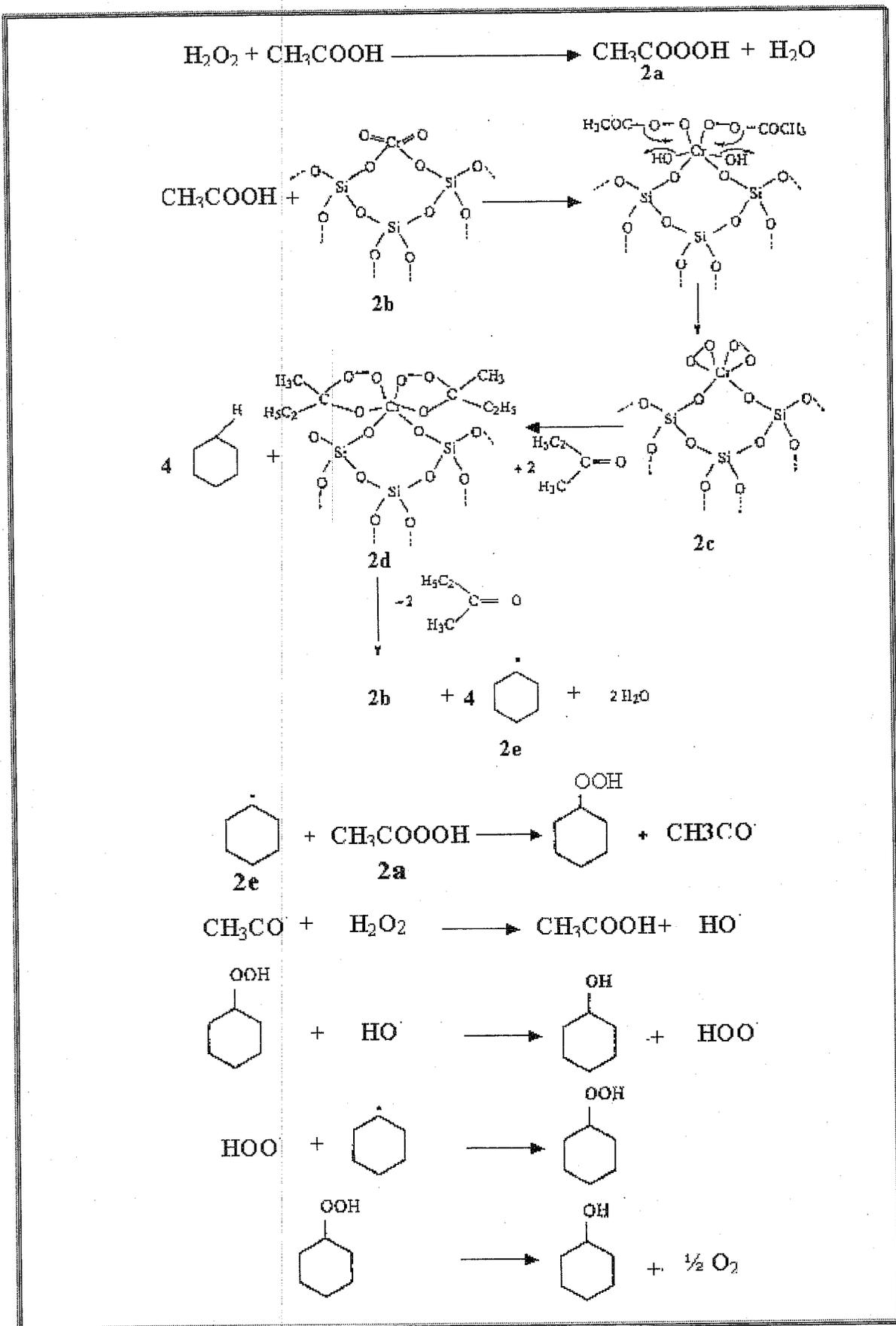


Figure I.8: Mécanisme représentant l'effet du solvant et de l'initiateur en présence (Cr) MCM 41.

II-4) Effet de différents oxydants sur l'oxydation du cyclohexane:

Dans ce contexte, plusieurs recherches ont été effectuées afin de développer différents catalyseurs pour oxyder le cyclohexane dans des conditions douces. Plusieurs types de matériaux se sont avérés actifs pour la réaction, en utilisant l'eau oxygénée (H_2O_2), l'hydroperoxyde ter-butyl (TBHP) et l'oxygène moléculaire (O_2) comme oxydant.

Nous passons, ci-dessous en revue les systèmes les plus intéressants pour ce processus.

a) Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :

Les processus catalytiques d'oxydation des alcanes par le peroxyde d'hydrogène aqueux (30%) ont un intérêt écologique et économique importants. Ils ont attiré récemment l'attention de beaucoup de chercheurs [89]. Le peroxyde hydrogène est l'oxydant préféré comme il ne forme que de l'eau comme sous produit. De plus, il possède 47% d'oxygène actif [68,69]. Le peroxyde d'hydrogène anhydre a été utilisé comme un oxydant et l'acétonitrile comme solvant le plus approprié pour la réaction d'oxydation du cyclohexane. L'addition de l'acide de pyrazine-2-carboxylic (PCA) accélère la réaction (le rapport optimal de $H_3ReO_3:PCA$ 1/4), donnant 0,5 mmol l^{-1} de cyclohexanone, 4,9 le mmol l^{-1} du cyclohexanol [67]. En oxydation du cyclohexane, les meilleurs résultats ont été obtenus à 373K en présence de $Fe-(HO)_3 Si(H_2)_3NH_2-MM-41$ comme catalyseur [83]. Schuchardt et col ont utilisé l'acétone comme solvant et H_2O_2 comme oxydant. Une conversion du cyclohexane de 19,5%, a été obtenue après 12 h avec un rapport one/ol égal à 8 [67]. Malheureusement, l'oxydation du cyclohexane avec H_2O_2 catalysée par les systèmes biomimétiques donne de basses conversions [90, 91]. En outre, les prix relatifs du peroxyde d'hydrogène (USA \$0,58/kg) et de l'acide adipique (USA \$1,43/kg) devraient être considérés [92].

P. Selvam et col. [66] ont conclu que le matériau mésoporeux de Cr-MCM-41 est un catalyseur efficace pour l'oxydation de cyclohexane dans les conditions modérées de la réaction. L'eau oxygénée (H_2O_2) donne une meilleure conversion (98,9%) et une bonne sélectivité en cyclohexanol.

Schuchardt et col. [93] ont synthétisé et examiné les metallosilicates mesoporeux avec des pores de diamètres de 3,0 à 4,0 nm. Ils ont montré une activité faible de Ti-MCM-41 et l'ont attribué à son faible pouvoir hydrophobe. Le matériau utilisé favorise l'adsorption du substrat hydrophobe et la désorption plus difficile du produit d'oxydation qui est polaire. Les

résultats obtenus pour Mn-, Fe- et Co-MCM-41 sont semblables à ceux observés pour Ti-MCM-41. Des activités élevées ont été observées pour le V- et le Cr-MCM-41, cependant, la conversion de H_2O_2 était faible.

Natasha et Col. [87] ont utilisé le H_2O_2 comme oxydant, ils ont observé la destruction totale du cycle de phtalocyanine, sans formation de l'espèce intermédiaire de phtalocyanine de Fe (III), en utilisant le catalyseur de $Cl_{16}FePc$. Ainsi ce catalyseur n'est pas stable en présence du peroxyde d'hydrogène, mais il est stable en présence du TBHP.

b) Hydroperoxyde ter-butylique (TBHP) :

Balkus et autres. [94] ont synthétisé le perfluorophthalocyanine de ruthénium et l'ont encapsulé dans NaX ($RuF_{16}Pc-X$), selon la méthode de calibre. Ils ont prouvé que le matériau était actif comme catalyseur dans l'oxydation du cyclohexane à température ambiante. Le catalyseur n'a montré aucun signe de désactivation, contrairement au composé équivalent du fer.

Raja et Ratnasamy [95] ont étudié l'oxydation de cyclohexane catalysée par de chloro- et nitro-substituées phtalocyanines de cuivre, de cobalt et de fer encapsulé dans les zéolithes X et Y, aux conditions ambiantes en utilisant l'oxygène moléculaire et les hydroperoxydes alkyls comme oxydants. Le taux d'oxydation de cyclohexane, en employant l'hexadécachloro - phtalocyanine de cuivre encapsulée en zéolite Y est élevé (TOF de $6,7 \text{ min}^{-1}$) avec une conversion de TBHP qui peut atteindre les 90%. Les taux de réaction diminuent avec une augmentation de la section latérale moléculaire de l'oxydant (cyclohexyle > t-butylique), confirmant que le site actif est en effet situé à l'intérieur des cavités de la zéolithe et non pas sur la surface externe.

Le mécanisme catalytique en utilisant l'hydroperoxyde t-butylique a été étudié par Leising et col. [96] et Lee et col. [97] qui ont étudié l'effet de ligands sur le catalyseur (μ -oxo)(μ -carboxylato) di-fer et la variation du pont catalyseur de $Fe_2O(TPA)_2$ (TPA: Tris(2-pyridylmethyl)amine). L'efficacité augmente avec l'augmentation du caractère nucléophile du ligand. Ils expliquent que le TBHP réagit avec le catalyseur par l'intermédiaire de deux mécanismes distincts: (1) un processus hétérolytique, là où une espèce fer-oxo à nombre de valence élevé est responsable de la formation de la cyclohexanone et du cyclohexanol; et (2) une voie homolytique qui produit des radicaux t-BuO \cdot et t-BuOO \cdot qui sont responsables de la formation de t-BuOOCy.

Schuchardt et col. [98] ont conclu que l'oxydation du cyclohexane avec le TBHP est très efficace, en présence des catalyseurs à base cuivre $[\text{Cu}(\text{en})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [bis (ethylenediamine) copper (II)] nitrate dihydrate) et de fer $\text{Fe}(\text{tma})_3$ [tris (trimethylacetate) iron(III)]. Ces complexes sont solubles dans le cyclohexane. Les catalyseurs à base de cuivre présentent une sélectivité de 90% et une conversion de 10%. Alors que les catalyseurs à base de fer ont une sélectivité de 97% et une conversion de 4%.

c) Oxygène moléculaire (O_2) :

Le système catalytique industriel actuel, pour l'oxydation du cyclohexane, utilise les sels homogènes de cobalt et l'oxygène moléculaire à des températures au-dessus de 423 K. Les conversions sont autour de 4% et les sélectivités sont de 85% en cyclohexanone et cyclohexanol [99]. Dans ces conditions, le taux de coupure de la liaison C-H est élevé, ce qui favorise la formation des quantités significatives de CHHP, qui se décompose en cyclohexanol et cyclohexanone à la fin du processus est produit également des acides carboxyliques comme sous-produits [100].

Murahashi et Col. [101], ont effectué l'oxydation du cyclohexane avec la poudre du fer. Ils ont obtenu une conversion de 11% et une sélectivité de 70% en cyclohexanol et 30% en cyclohexanone dans des conditions douces (1 atmosphère d'oxygène moléculaire, température ambiante, 15h). Ils ont également obtenu une meilleure sélectivité en cyclohexanol en réalisant cette réaction sans solvant à 70 °C et sous 8 atmosphères d'oxygène moléculaire.

Quand l'oxyde de fer préparé par sonochemically, est utilisé comme catalyseur pour l'oxydation du cyclohexane en présence l'oxygène moléculaire (1 atmosphère) à 70 °C le mélange « olone » est obtenu avec une conversion de 16,5% et une sélectivité de 90%. Le rapport du cyclohexanol / cyclohexanone vaut environ 1,5/1. Une conversion de 4-5% dans l'oxydation de cyclohexane a été obtenue en utilisant l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) amorphe comme catalyseur [102].

V. Kesavan et Col. [103], ont étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane avec de l'oxyde de fer supporté sur l'oxyde de titane mésoporeux dans des conditions douces (O_2 , 1 atmosphère; 70 °C). Ils ont montré que ce catalyseur donne une bonne activité dans cette réaction avec une meilleure sélectivité en cyclohexanone (sélectivité de 90% et 26% de conversion).

Le tableau I.6 regroupe les différents résultats aux quels sont parvenus ces chercheurs :

Tableau I. 6: Oxydation aerobique du cyclohexane en utilisant une grande dispersion des oxydes à base des métaux de transition (1 atm O₂).

Catalyseur	Taille des particules (nm)	Température (°C)	Conversion (%)	Ol /one
Fe ₂ O ₃	8-10	70	16,5	1,5 /1
Co ₃ O ₄	10	70	4,8	1,6 /1
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	30	70	21,3	1,1 /1
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ (Mésoporeux)	-	70	26,0	1,5 /1

La capacité d'activer l'oxygène moléculaire a été également étudiée en absence des hydroperoxydes comme co-catalyseur. Thomas et col. [104] ont préparé quatre ions métalliques : Mn(III), Fe(III) et Co(III) coordonnés aux aluminophosphates. Ces catalyseurs ont été employés dans l'oxydation du cyclohexane avec de l'air comme oxydant. Mn-AlPO-36 était le système le plus actif, donnant après 24 h et à 403 K et une pression de 1,5 MPa, une conversion de 13 %, avec une distribution de produits : 15 % de cyclohexanol, 47 % de cyclohexanone et 33 % d'acide adipique [104].

Dans notre travail, nous nous intéressons à la préparation par voie Sol-Gel, et à la caractérisation des oxydes mixtes de type M_xO_y-TiO₂ (M = Si, Ni, Mn et V). L'activité catalytique de ces xérogel sera testée dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence de l'eau oxygénée ou l'oxygène moléculaire comme oxydant. Une étude sur l'effet de solvant et l'effet de l'initiateur sera présentée pour le système 20%V₂O₅-TiO₂ / H₂O₂.

CHAPITRE II
PARTIE EXPERIMENTALE

Le travail au laboratoire et particulièrement dans un laboratoire de chimie, requiert parfois le montage d'appareillages complexes ou l'exécution de l'opération est délicate ; il entraîne aussi la manipulation de produits qui peuvent être toxiques, inflammables ou explosifs.

Tout le personnel du laboratoire, soucieux de développer un esprit, devrait donc connaître et appliquer rigoureusement les règlements de sécurité. Ainsi, il devrait être au courant des implications et des risques associés à la manipulation en cours et être capable d'intervenir efficacement en cas d'accident ou d'incendie.

La prévention est la première démarche élémentaire de sécurité. Prévenir les accidents, c'est tout à la fois avoir une bonne connaissance de travail à effectuer, respecter l'affichage de sécurité, avoir un bon comportement au laboratoire, exercer une protection personnel efficace, étiqueter, entreposer et éliminer correctement les produits chimiques.

II-1. Réactifs utilisés :

Les puretés des réactifs les plus utilisés dans mon travail, ainsi que leurs origines et leurs toxicités sont données dans le tableau II.1.

Tableau II. 1 : Toxicité, origine et pureté des composés chimique utilisés.

Réactifs utilisés	Toxicité	Origine	Pureté
C_6H_{12}	Peu toxique	Prolabo	99%
$C_6H_{12}O$	Nocif par inhalation et ingestion irritant pour voies respiratoires et la peau	Prolabo	97%
$C_6H_{10}O$	Nocif par inhalation	Panreac	99%
$Ti(OC_4H_9)_4$	Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau	Aldrich	97%
Butanol-1	Nocif par inhalation et inflammable	GmbH	
V_2O_5	Très toxique par inhalation et ingestion irritant pour voies respiratoires, la peau et Irritant pour les yeux	Sigma	
H_2O_2	Provoque des brûlures	Panreac	33% 110 V
KI		Riedel-de Haën	99%
$Na_2S_2O_3$	Dangereux		
H_2SO_4	Provoque de graves brûlures		95%

II-2. Préparation des oxydes mixtes type M_xO_y - TiO_2 par voie Sol-Gel

Nous avons préparé des oxydes mixtes, type M_xO_y - TiO_2 suivant la méthode Sol-Gel avec un pourcentage massique de 20% en M_xO_y , en utilisant des sels métalliques tels que les sulfates ou les alcoolates des métaux.

Nous nous sommes basés sur le protocole de S.Klein. et col. [59] pour la préparation des oxydes mixtes, en modifiant quelques conditions ; notamment l'étape de vieillissement.

1) Préparation de M_xO_y - TiO_2 :

On dissout séparément $M_x(NO_3)_y$ dans H_2O et 10,1 ml de butoxyde titanium dans 25 ml de butanol. Après, on mélange les deux solutions, un gel se forme instantanément.

2) Vieillissement et séchage :

Après la gélification, le gel est laissé 24h dans un bécher, en suite il est séché au bain de sable à la température de 60 °C pendant une nuit, puis à l'étuve pendant une deuxième nuit à température de 100 °C. Le matériau solide résultant est broyé et tamisé.

3) Calcination :

Pour que l'oxyde mixte soit considéré comme un catalyseur, il doit subir divers traitements d'activation afin d'ajuster ses propriétés physiques et chimiques. Ces traitements sont généralement thermiques sous flux de gaz.

La calcination permet de casser la liaison métal ligand du complexe métallique et le transformer en oxyde MO , MO_x facilement réductible. Elle se fait sous débit d'air ou O_2 .

* Mode opératoire :

Le catalyseur est déposé sur le fritté du réacteur (figure II. 2) et l'ensemble est mis verticalement, dans un four tubulaire commandé par un programmateur de températures. Le montage est purgé à l'azote, à température ambiante, pendant 5 à 10 min. L'oxygène O_2 (2,5 cc/ sec) est ensuite envoyé et le four est chauffé progressivement jusqu'à atteindre la température de calcination désirée (300 ou 450 °C). Après 6h (300 °C) ou 4h (450 °C) de calcination, le réacteur est refroidit. Nous récupérons par la suite notre catalyseur.

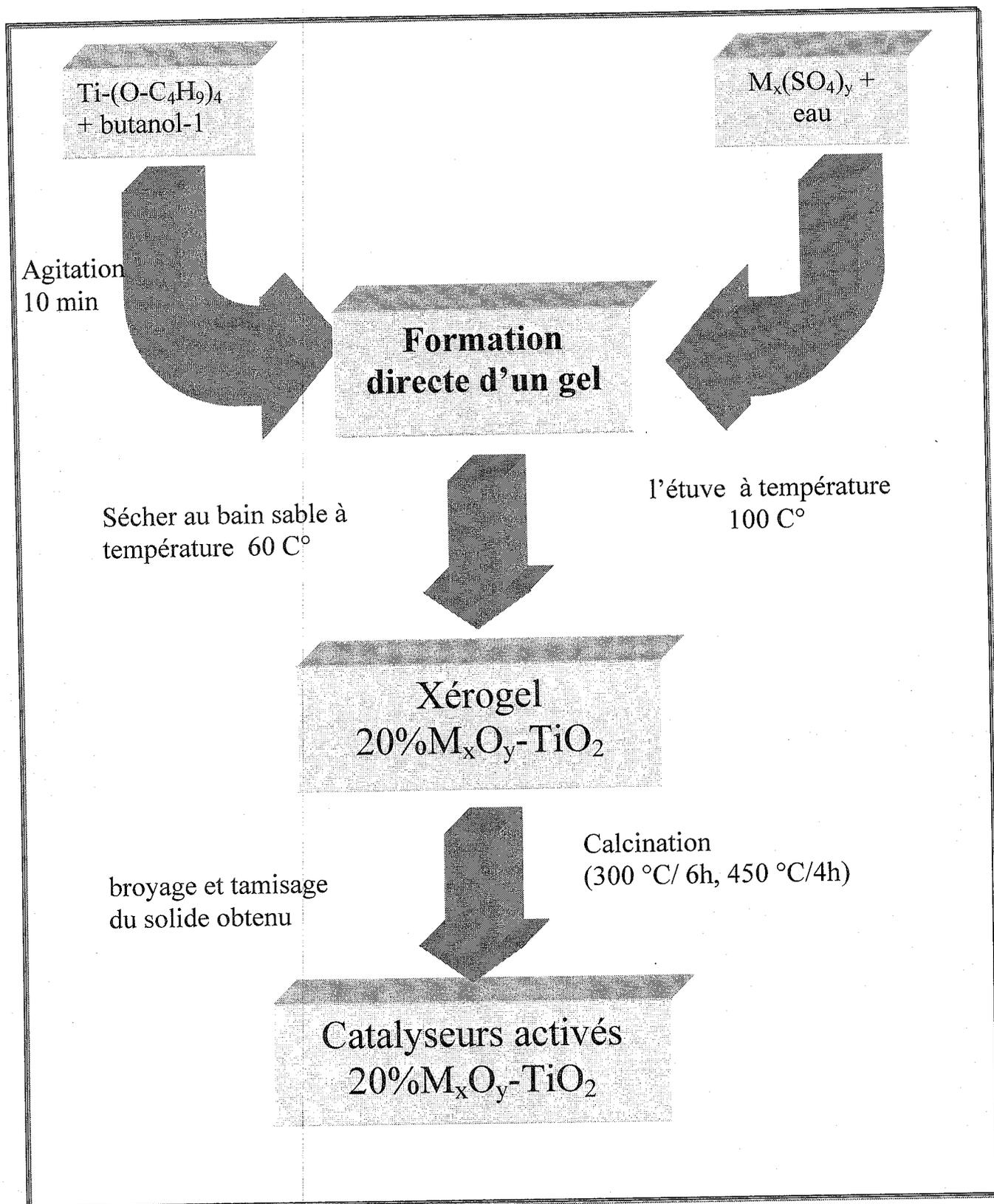


Figure II. 1 : Schéma général de préparation des oxydes mixtes par voie Sol-Gel.

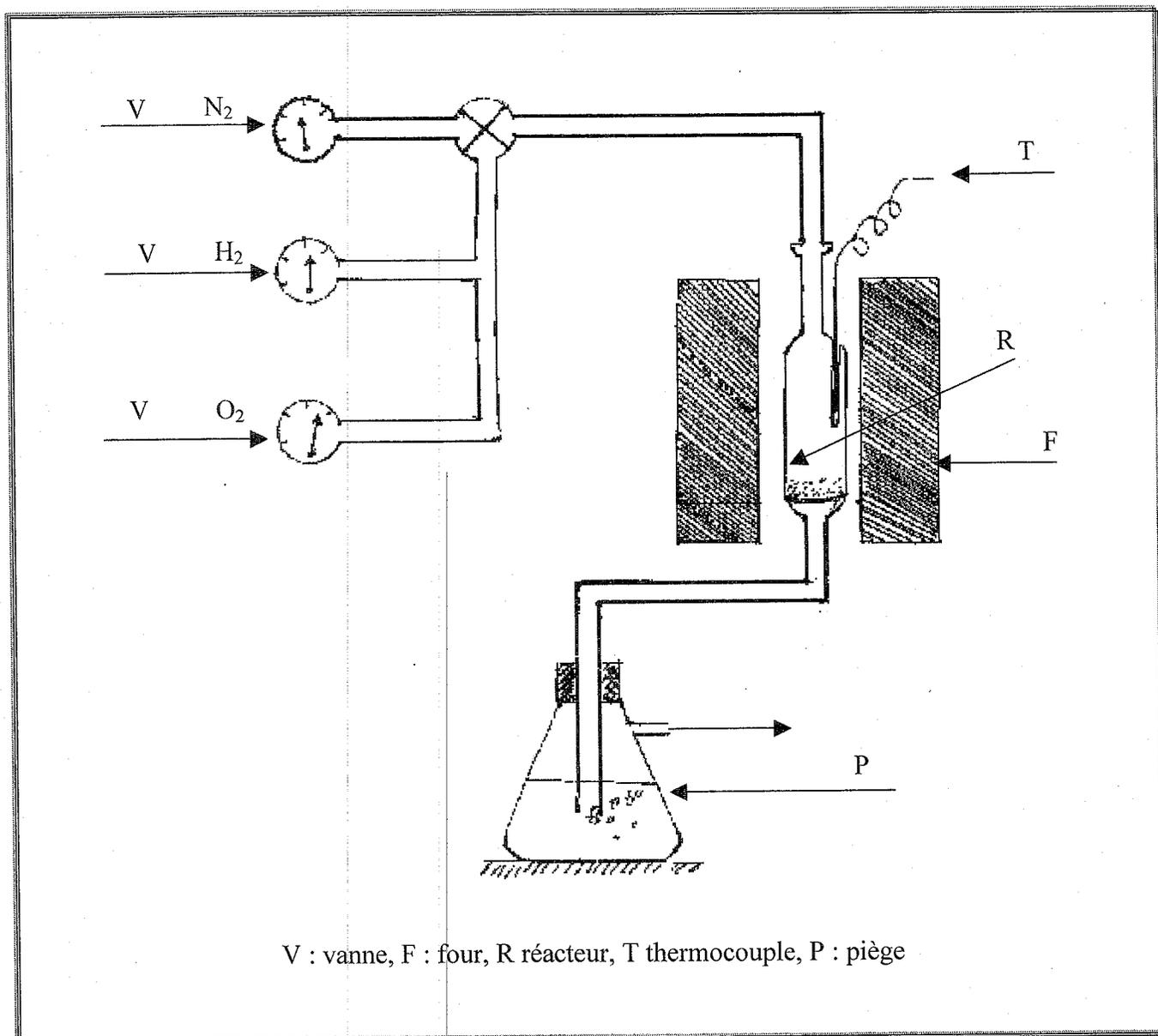


Figure II. 2 : Montage de calcination des catalyseurs

Nous avons ainsi obtenu différents oxydes mixtes rapportés dans le tableau II. 2.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous intéressons à la préparation des oxydes mixtes 20% M_xO_y - TiO_2 ($M= Ni, Si, Mn$). Au cours de cette préparation nous faisons varier le solvant qui est un des paramètres influençant la cinétique de préparation avec la température, l'alkoxyde, et le pH du sol. Comme il est rapporté dans le tableau II.3.

Tableau II.2 : Les différents oxydes mixtes à base de titane préparés par voie Sol-Gel.

Oxydes mixtes	Alcoxyde	Solvant	Précurseurs 2 ^{ème} métal	Solvants du métal	T(°C) Calcination	Temps de calcination
20%V ₂ O ₅ -TiO ₂		n-butanol	V ₂ O ₅	H ₂ O ₂ + CH ₃ COOH	300	6h
20%SiO ₂ -TiO ₂	Ti (OC ₄ H ₉) ₄		TEOS	Ethanol + HCl	300	6h
20%MnO-TiO ₂			Mn(SO ₄) ₂ . H ₂ O	H ₂ O	450	4h
20%NiO-TiO ₂			Ni(SO ₄) ₂ .7 H ₂ O	H ₂ O	450	4h

Tableau II.3 : Différents oxydes mixtes à base de titane préparés par voie Sol-Gel en absence de solvant et avec l'éthanol comme solvant de préparation.

Oxydes mixtes	Alcoxyde	Solvant	Précurseurs 2 ^{ème} métal	Solvants du métal	T(°C) Calcination	Temps de calcination
20%SiO ₂ -TiO ₂ SE		Éthanol	TEOS	Ethanol + HCl	300	6h
20%MnO-TiO ₂ SE			Mn(SO ₄) ₂ . H ₂ O	H ₂ O	450	4h
20%NiO-TiO ₂ SE			Ni(SO ₄) ₂ .7 H ₂ O	H ₂ O	450	4h
20%SiO ₂ -TiO ₂ SS	Ti (OC ₄ H ₉) ₄	Sans	TEOS	Ethanol + HCl	300	6h
20%MnO-TiO ₂ SS		solvant	Mn(SO ₄) ₂ . H ₂ O	H ₂ O	450	4h
			Ni(SO ₄) ₂ .7 H ₂ O	H ₂ O	450	4h
20%NiO-TiO ₂ SS						

SS : sans solvant, SE : solvant éthanol

II-3. Caractérisation des catalyseurs :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques :

- Estimation de la cristallinité et la taille des oxydes mixtes par Diffraction des Rayons X (DRX).
- Détermination de la distribution des tailles de particules par Microscopie électronique à transmission (MET)*.
- Détermination des surfaces spécifiques des oxydes mixtes par la méthode BET*.
- Détermination de la liaison Oxygène-métal par Infra Rouge à Transformé de Fourier (FT-IR).
- Détermination de l'activité catalytique des catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 ou O_2 .

* les analyses de MET et BET ont été réalisés au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO) (Poitiers), ainsi la DRX pour le catalyseur 20% V_2O_5 - TiO_2 .

II.3.1 Diffraction des Rayons (DRX) :

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide.

a) Principe :

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité diffusée selon son orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle alors de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle «diffractogramme».

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la «diffusion élastique», ou la «diffusion de Rayleigh».

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c.-à-d. les ondes s'additionnent), et sont destructives dans d'autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction

b) Loi de Bragg :

Si on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si on appelle d la distance entre ces plans «distance interréticulaire», alors les interférences sont constructives si

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X (nous rappelons que nous travaillons en monochromatique). C'est la loi de Bragg (figure II.1.1).

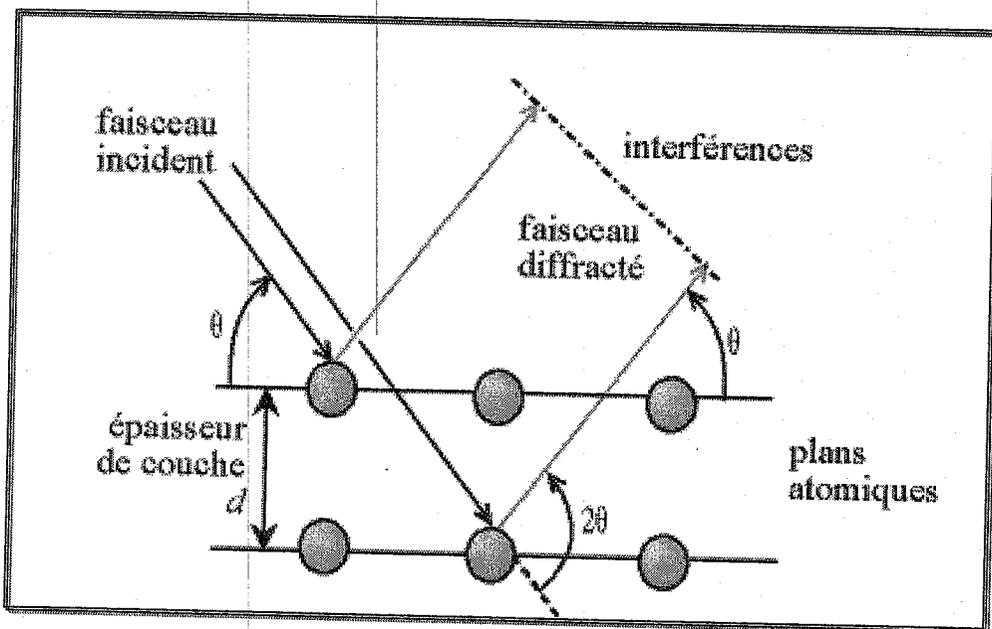


Figure II. 3 : Loi de Bragg donnant les d

III.1.3. Repérage des pics : 2θ ou d :

D'après la loi de Bragg énoncée ci-dessus, on voit qu'il y a une relation unique entre la déviation 2θ et la distance inter réticulaire d (si l'on ne considère que le premier ordre de diffraction, $n = 1$). Un pic est présent en 2θ s'il existe, dans le cristal, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance

$$d = \lambda / (2.\sin\theta).$$

On peut donc dire que le pic représente une distance d . Ceci présente l'avantage d'être indépendant de la longueur d'onde λ des rayons X utilisés. En effet, si l'on mesure un même

échantillon avec deux longueurs d'ondes différentes, les positions en 2θ des pics seront différents, par contre, les d seront les mêmes.

Pour cette raison, de nombreux utilisateurs affichent les diffractogrammes en (d,I) . Par ailleurs, les listes de pics des signatures des produits sont toujours indiquées en (d,I) .

III.1.4. Mode opératoire :

Cette technique permet d'identifier les différentes phases et d'obtenir des informations sur les tailles des cristallites.

Les oxydes mixtes $M_xO_y-TiO_2$, ont été caractérisés par DRX. Les tailles des particules métalliques ont été calculées à partir des diffractogrammes.

Les diffractogrammes sont obtenus à température ambiante avec un diffractomètre Philips PW 1710, équipé d'une anode de cuivre Cu ($\lambda K\alpha_1=1,54060 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite et piloté par un micro-ordinateur. L'enregistrement est effectué dans les conditions suivantes : Pas d'analyse $0,3^\circ$; temps d'acquisition : 1s ; intervalle $2\theta [5-80]$.

L'analyse de l'oxyde mixte $V_2O_5-TiO_2$ a été effectuée sur un diffractomètre $\Theta - \Theta$ Bruker D5005 piloté par micro-ordinateur et utilisant un anticathode de Cu ($\lambda K\alpha_1=1,54060 \text{ \AA}$). Le faisceau est limité par des fentes de 1° et un monochromateur arrière élimine le rayonnement $K\beta$. Domaine $20-90^\circ 2\Theta$; pas $0,040^\circ$; temps d'acquisition 2s.

III.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

III.2.1 Principe

La microscopie électronique permet d'obtenir des grossissements beaucoup plus importants que les microscopes classiques qui sont limités par les phénomènes de diffraction. L'échantillon est par contre sous vide.

La microscopie électronique à transmission est une technique qui permet l'observation directe des particules métalliques du catalyseur. Nous pouvons ainsi réaliser un comptage manuel des particules et obtenir un histogramme de répartition en taille des cristallites.

Le système de la MET comprend un canon à électrons, des systèmes de focalisation et un détecteur bidimensionnel où se forme l'image. L'échantillon est de très faible épaisseur (de l'ordre de 100 nm), préparé par des techniques appropriées.

III.2.2. Mode opératoire

Les clichés de microscopie ont été obtenus sur un CM 120 Philips, équipé d'un filament LaB₆ et d'un détecteur Si(Li) pour l'analyse EDX (Energie Dispersing X-Ray).

La préparation des objets en vue de leur examen au microscope est une étape très importante qui conditionne la qualité finale des images et des analyses.

Grille porte-objet :

Le porte-objet est une grille conditionnée d'un tamis métallique en cuivre recouvert d'un film de carbone très fin transparent aux électrons et qui sert de support à l'échantillon. Ce film ne présente aucune structure propre en microscopie et diffraction d'électrons.

Préparation pour l'observation directe :

Le produit peut être observé au microscope directement après dispersion de la poudre, de façon à éviter le dépôt d'amas de particules superposées sur la grille porte-objet. La poudre est mise en suspension dans l'éthanol, n'interférant pas avec le produit à examiner, puis agiter au moyen d'ultrasons, pour disperser les amas de particules. Une goutte de la suspension ainsi obtenue est ensuite déposée sur la grille qui peut être examinée directement après séchage.

III.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T :

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produit pharmaceutique, charbon actifs....

Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de la réaction varie avec l'état de division des matériaux.

II. 3.1. Principe :

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer la surface totale de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon,

- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (force Van des Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation donnant la transformée linéaire de la théorie BET et faisant intervenir la notion de volume de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche est :

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

V_a = Volume de molécules adsorbées à la pression P .

P_s = Pression saturante du gaz à température d'adsorption.

V_m = Quantité adsorbée correspondant à la formation de la monocouche.

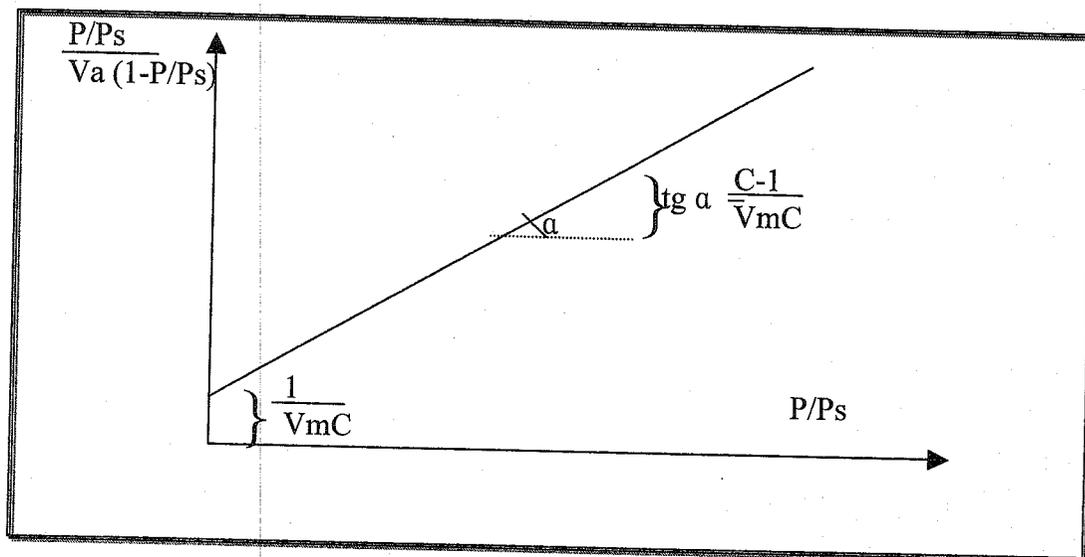


Figure II.4 : Schéma présente la transformation linéaire de BET.

On procède au tracé de cette transformée BET en portant en ordonnées $\frac{P/P_s}{V_a(1-P/P_s)}$ en fonction de P/P_s . Les points doivent être alignés sur une droite de pente $\frac{C-1}{V_m}$ et d'ordonnées à l'origine $\frac{1}{V_m C}$

II.3.2. Calcul de la surface spécifique :

$$S = N_m \times S$$

N_m : nombre de molécules formant la monocouche.

S : aire d'encombrement d'une molécule d'adsorbat.

$N_m = (V_m/22404) \times 6,02 \times 10^{23}$ dans les conditions normales de température et de pression

D'où $S = (V_m/22404) \times 6,02 \times 10^{23} \times S$

III.3.3. Mode opératoire :

La surface spécifique du catalyseur $V_2O_5-TiO_2$ préparé a été mesurée par adsorption de l'azote liquide en utilisant une méthode simple appelée BET sept points à l'aide d'un appareil Tristar Micrometrics par adsorption d'azote à 77K. Avant de faire des mesures de surface, l'échantillon a été préalablement dégazé par un mélange 30% d'azote dans l'hélium à 400°C pendant 4h.

II.4. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

C'est une méthode basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés (Figure II.5).

La spectroscopie Infra-Rouge (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 et la caractérisation des bandes de vibration Métal- Oxygène ou Métal- Oxygène-Métal.

Les spectres ont été enregistrés entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre modèle de type spectrophotomètre IR-FT, AVATAR 320 FT-IR, THERMO-NICOLET.

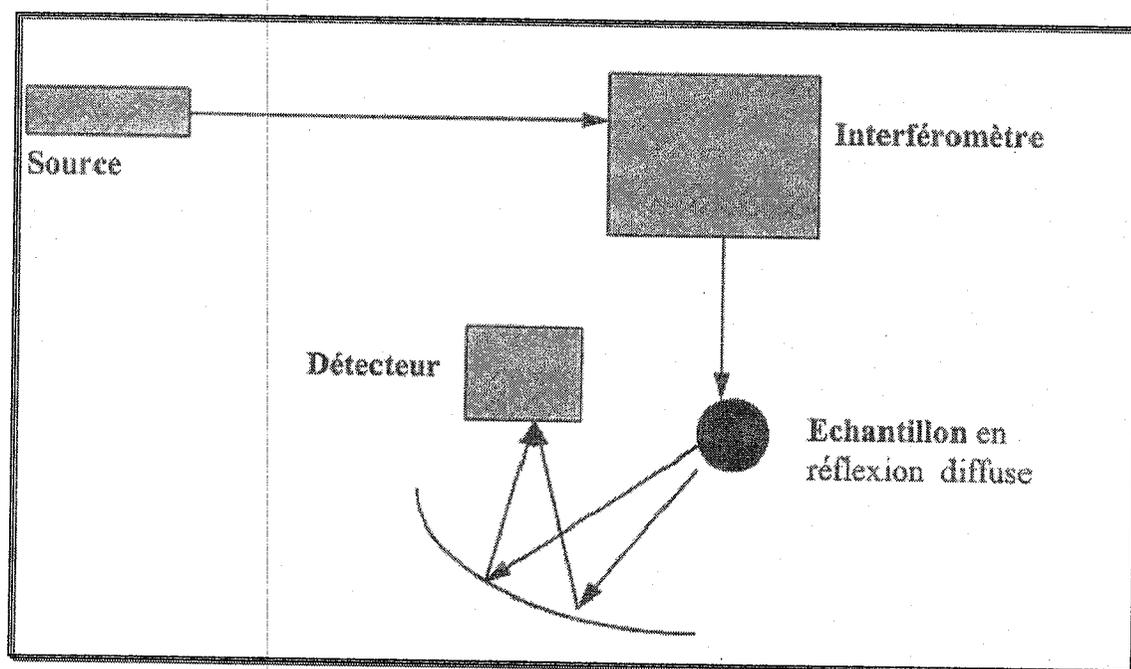


Figure II. 5 : Schéma simplifié d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier

III.5. Tests catalytiques :

L'activité des catalyseurs $M_xO_y\text{-TiO}_2$ ($M = \text{Si, Ni, Mn}$) préparés a été testée dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 ou O_2 .

Nous avons essayé de voir à la fois l'influence du solvant et de l'initiateur dans la cas de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ avec H_2O_2 comme oxydant et dans les mêmes conditions opératoires.

III. 5.1. Modes opératoires :

- Mode opératoire 1

Dans un ballon tri col équipé d'un réfrigérant, on introduit, sous agitation, 32 ml de cyclohexane C_6H_{12} (297 m.moles), une quantité initiale 2 ml de cyclohexanol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, (19,21 m.moles), 6,8 ml de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (59,8 m.mol) et 0,03g de catalyseur. L'ordre de l'ajout sera précisé pour chaque cas. Le système est thermo- régulé par un bain d'huile à la température 70 °C (Figure II. 6).

- Mode opératoire 2 :

Dans un ballon quadri col muni d'un réfrigérant, on introduit 32ml de cyclohexane (298 mmol), une quantité initiale de cyclohexanol, 2 ml (19, 21 mmol) et 0,03 g de catalyseur. Le système est maintenu sous agitation magnétique et est thermo-régulé par un bain d'huile à la température 70 °C, le tout et maintenu sous atmosphère d'oxygène (1cc/s).

- Mode opératoire 3 :

Dans un ballon tri col équipé d'un réfrigérant, on introduit, sous agitation, le cyclohexane, le solvant, l'oxydant et l'initiateur (acétone, cyclohexanone, cyclohexanol, acétaldyhéde) dont les rapports molaires sont respectivement 1 /4 /1 /0,3. La masse du catalyseur est 0,03 g. La température de la réaction est de 70°C.

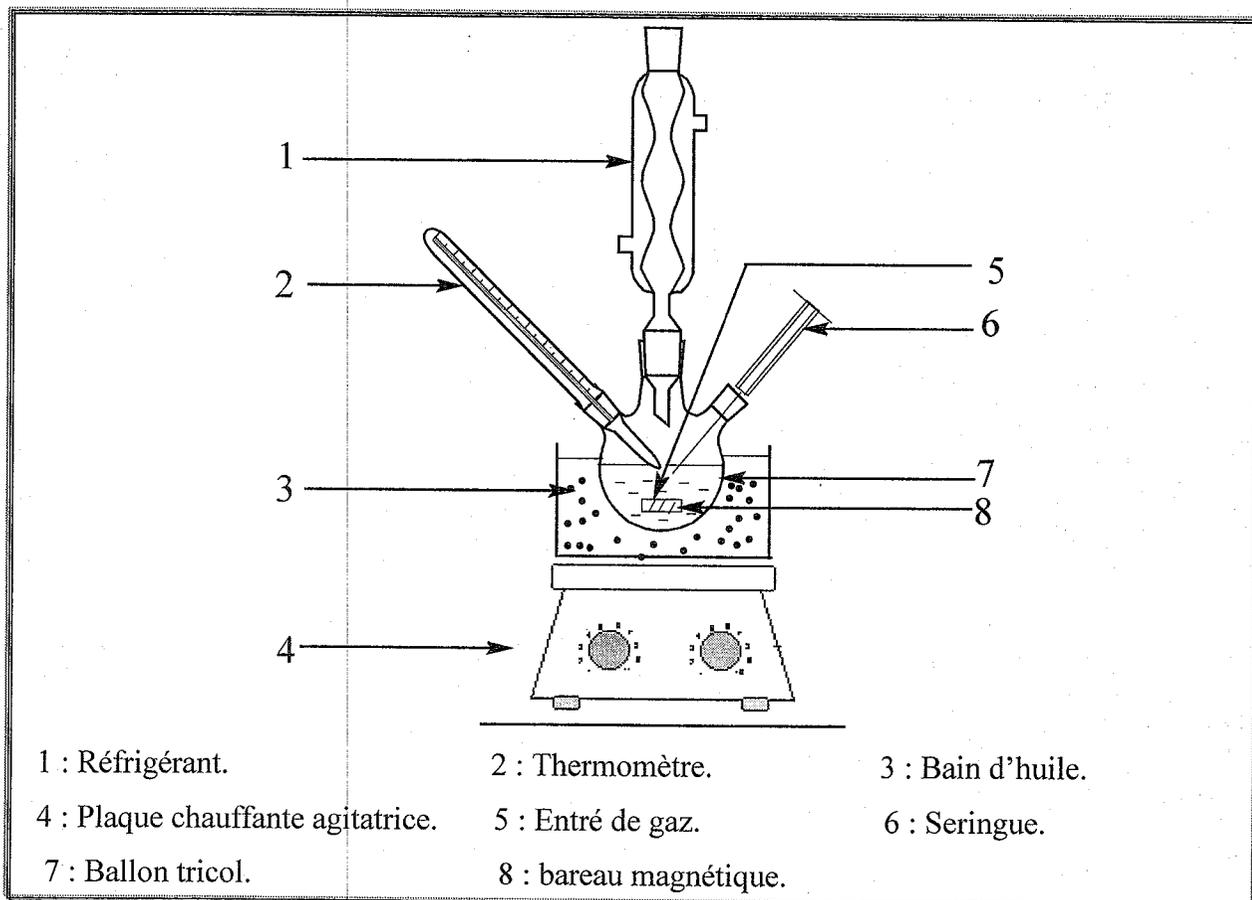


Figure II .6 : Montage de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

III.5.2. Analyse du mélange réactionnel :

Dans le mélange réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 , nous avons deux phases à étudier :

- Une phase aqueuse, la plus dense, contenant l'eau oxygénée, qui sera analysée par dosage iodométrique pour suivre la consommation de l'oxydant.
- Une phase organique qui sera analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour suivre la formation des produits : cyclohexanol, cyclohexanone.

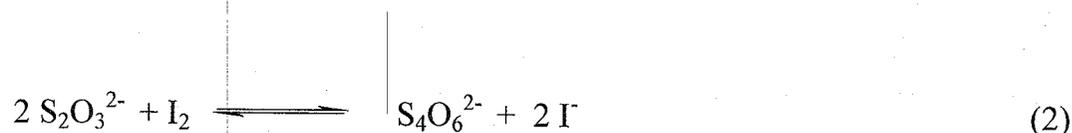
Pour la réaction d'oxydation par O_2 , seulement la phase organique sera analysée par CPG.

III.5.2.1. Analyse de la phase aqueuse par dosage iodométrique :

On prélève 0,5 ml de la phase aqueuse, on dilue ce volume avec de l'eau distillée dans une fiole de 50 ml. 15 ml de cette solution sont ajoutés graduellement et sous agitation à une solution de 1 g de KI (iodure de potassium) et 100 ml de H_2SO_4 (2 N). On laisse l'agitation pendant 15 min puis on dose l'iode libéré avec le thiosulfate de sodium 1 N ($Na_2S_2O_3$)

Principe

Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en eau oxygénée, nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ce dernier pour oxyder les ions Γ^- en iode I_2 (en milieu acide) (1) et ensuite le doser avec le thiosulfate(2), l'équation 3 représente l'équation générale du dosage :



III.6.2.2. Analyse de la phase organique par CPG :

On prélève 1 ml de la phase organique puis on ajoute l'étalon interne (selon le cas tertio-butanol, ou 1-pentanol) 0,08 ml, on injecte ensuite 0,3 μ l dans la CPG à l'aide d'une micro seringue et on obtient un chromatogramme (Figure II.7).

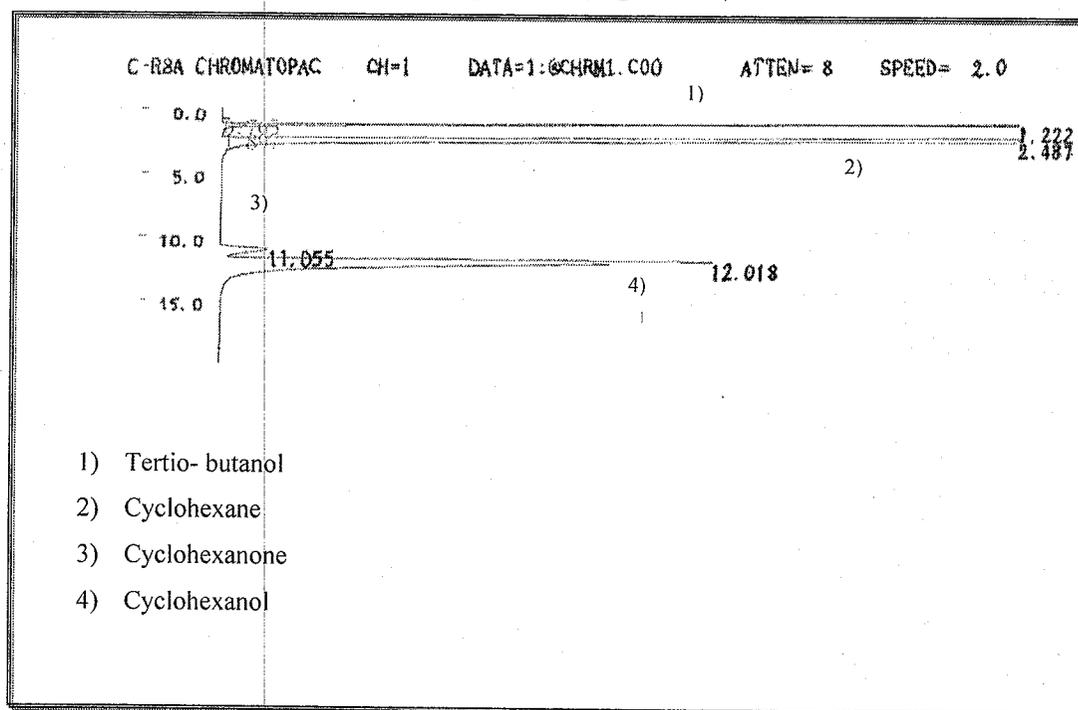


Figure II.7 : Chromatogramme du mélange réactionnel.

a) Principe de la technique :

La C.P.G. est une chromatographie de partage : lorsque les substances à séparer sont gazeuses ou lorsqu'on peut les vaporiser sans décomposition à des températures relativement élevées, un gaz vecteur pousse l'échantillon à analyser dans une colonne. Cette colonne est remplie d'une phase liquide, la phase stationnaire retenue par un support solide.

Pour des conditions expérimentales déterminées, c'est à dire la température, la nature de colonne, le débit du gaz ,.....

- 1) Le temps de rétention (durée entre le moment de l'injection et de la détection) est caractéristique d'un composé ; il permet ainsi une analyse qualitative.
- 2) La surface du pic obtenue lors de l'analyse, est proportionnelle à la quantité injectée, elle permet ainsi une analyse quantitative.
- 3) Cette analyse se fait sur une petite quantité de produit (de l'ordre du micro-litre) donc ne perturbe pas le milieu réactionnel dans lequel s'est fait le prélèvement.

Dans la configuration la plus classique, le chromatographe est équipé d'un **injecteur diviseur**, d'une **colonne** et d'un **détecteur**. Les données sont traitées par un système informatique (figure II.8).

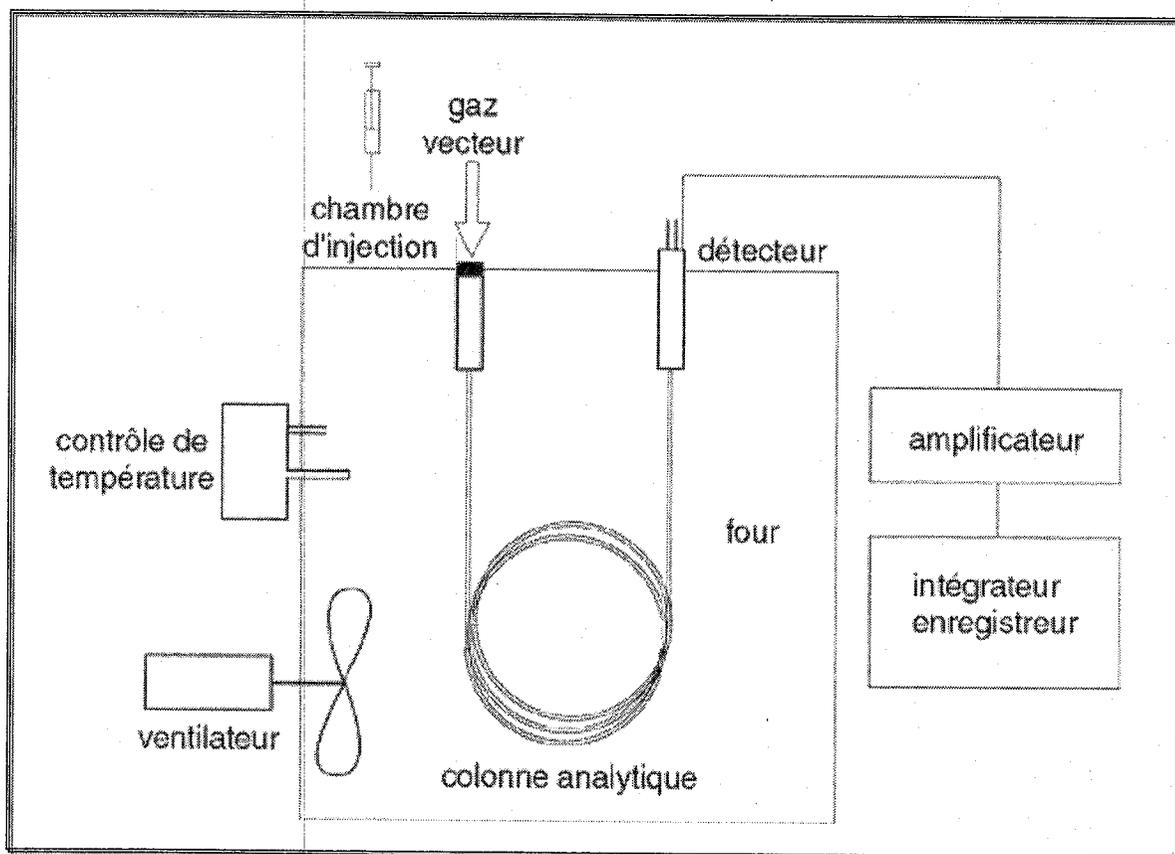


Figure II. 8 : Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

b) Conditions d'utilisation

L'appareil utilisé est un chromatographe SCHIMADZU GC-14B, équipé d'une colonne Apiezon L (10% sur chromosorb P un-DMCS) de longueur 180 cm et d'un détecteur FID, couplé à un enregistreur intégrateur SCHIMADZU C-8A.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

- Températures :
Four = 100°C.
Injecteur = 250°C.
Détecteur = 250°C.

- Pressions:
N₂ = 120 KPa.
O₂ = 20 KPa.
H₂ = 40 KPa.

c) Etalonnage de la CPG

Des mélanges de composition 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 de cyclohexane, cyclohexanol, cyclohexanone et de l'étalon interne comme le tertibutanol.

Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits la 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.

λ_X , λ_{et} sont respectivement les aires des pics chromatographiques de chaque substance X et de l'étalon interne.

En traçant $A_X / A_{et} = f(C_{et} / C_X)$, (figure II. 9 à figure II. 14) nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse λ_X / λ_{et} pour chaque substance X.

- a) Etalonnage en présence du cyclohexane comme solvant et réactif et du tertiobutanol comme étalon interne (Figure II.9, Figure II.10).

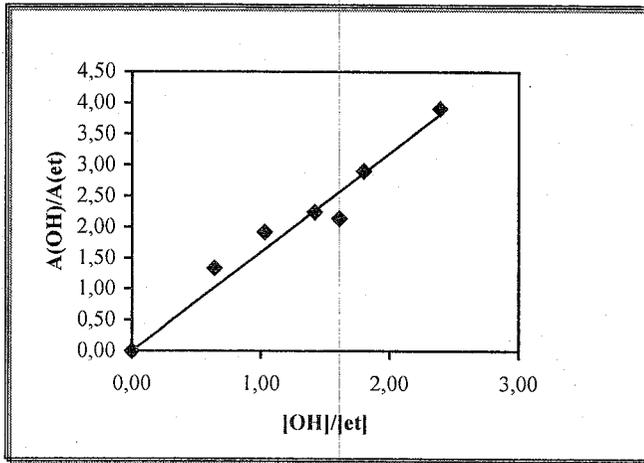


Figure II. 9 : Courbe d'étalonnage du cyclohexanol

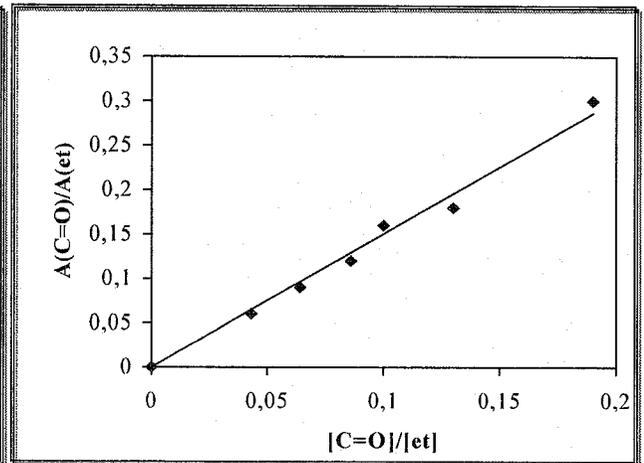


Figure III. 10 : Courbe d'étalonnage de la cyclohexanone

- b) Etalonnage en présence des différents solvants et du tertiobutanol comme étalon interne(Figure III. 11, Figure II. 12).

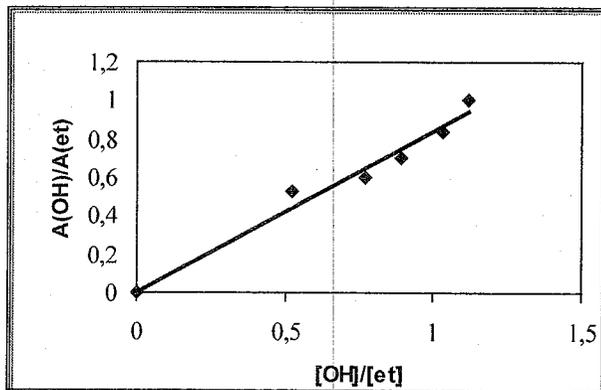


Figure II.11 : Courbe d'étalonnage du cyclohexanol

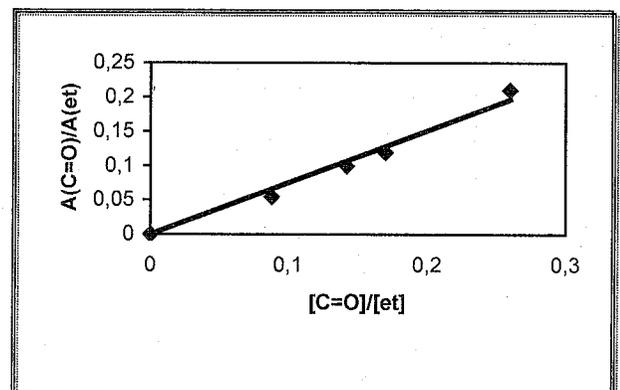


Figure II.12 : Courbe d'étalonnage de la cyclohexanone

c) Etalonnage en présence des différents solvants et pentanol comme étalon interne
(Figure II.13, Figure II.14).

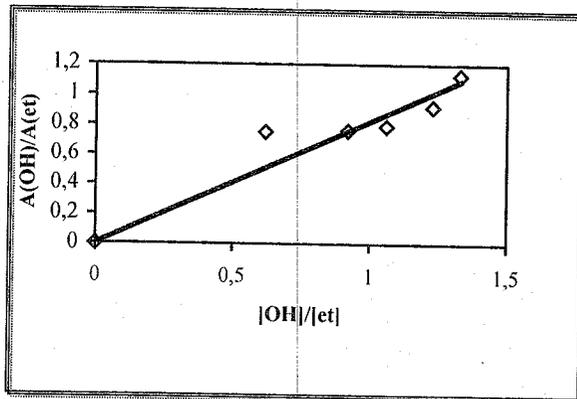


Figure II. 13 : Courbe d'étalonnage du cyclohexanol

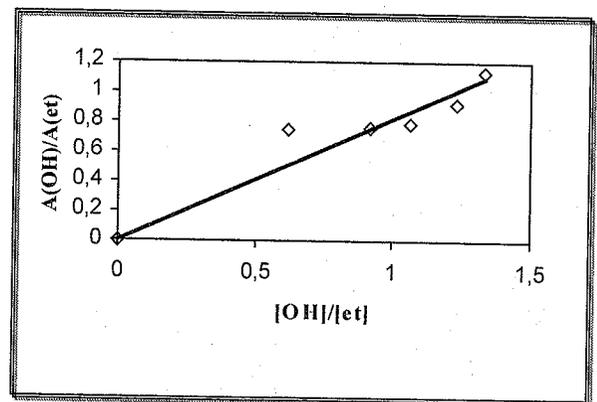


Figure II. 14 : Courbe d'étalonnage du cyclohexanone

d) calcul des concentrations :

Le principe de calcul des résultats de la CPG est basé sur l'équation suivante :

$$A = C \cdot \lambda$$

A : surface du pic

C : concentration

λ : coefficient de réponse

Pour déterminer les quantités des produits présents dans la réaction, on établit d'abord des courbes d'étalonnage de chaque produit afin d'obtenir les coefficients de réponse correspondants. Pour cela, on ajoute l'étalon interne dans chaque prélèvement. Ainsi on peut déterminer (λ_X / λ_{et}); et par suite on calcule la quantité d'un produit (X) à l'instant (t) dans la réaction en utilisant l'équation suivante :

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

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. Caractérisation et réactivité des oxydes mixtes M_xO_y - TiO_2 (M = Si, Ni, Mn) :

III .1. Diffraction des Rayons X (DRX) :

a) 20% SiO_2 - TiO_2 :

Dans la figure III.1, nous représentons les trois spectres de diffraction des rayons X relatifs à 20% SiO_2 - TiO_2 en fonction du solvant de préparation (sans (A), butanol (B), éthanol(C)).

Nous remarquons que le spectre de 20% SiO_2 - TiO_2 sans solvant calciné à 300 °C présente une bande entre $2\theta = 15$ -30 degré. Cette bande indique la présence de l'oxyde SiO_2 amorphe. Aucun pic caractéristique de TiO_2 n'est présent.

La caractérisation par diffraction des rayons X de l'oxyde mixte 20% SiO_2 - TiO_2 préparé dans le butanol et calciné à 300 °C présente en plus des observations déjà citées pour 20% SiO_2 - TiO_2 sans solvant, des pics caractéristiques de TiO_2 à $2\theta = 25, 33, 48$ degré et qui correspondent à la phase anatase de TiO_2 .

Le 20% SiO_2 - TiO_2 préparé dans l'éthanol et calciné à 300 °C possède les même pics que 20% SiO_2 - TiO_2 préparé dans le butanol et calciné à 300 °C. Mais l'oxyde préparé dans l'éthanol est moins cristallisé que celui préparé dans le butanol.

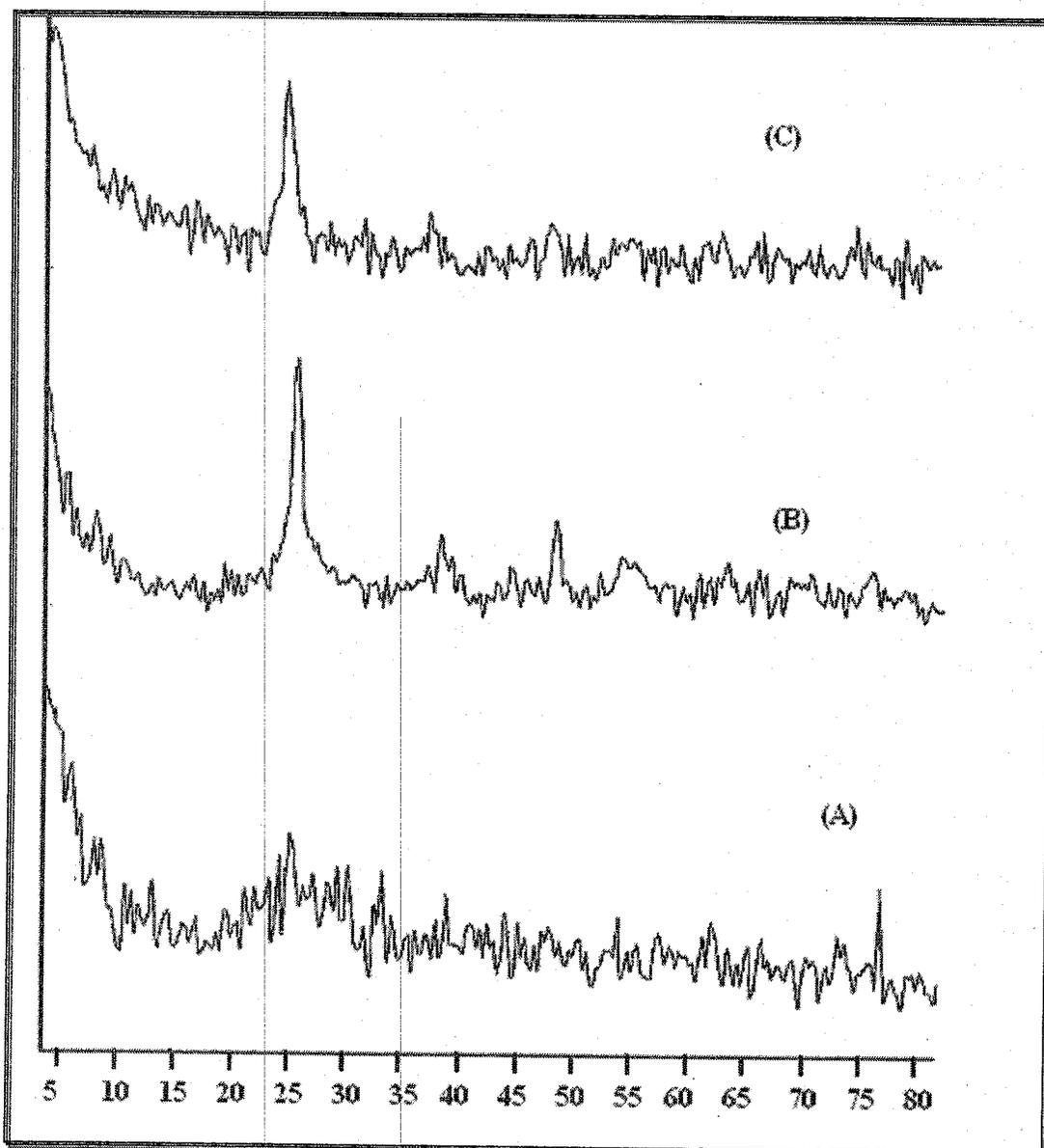


Figure III.1: Diffractogrammes de 20%SiO₂-TiO₂ en fonction du solvant et calciné à 300 °C. (A) ; sans solvant ; (B) solvant: butanol ; (C) solvant : éthanol

b) 20% NiO-TiO₂:

Dans la figure III.2, nous représentons les trois spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde mixte 20%NiO-TiO₂ en fonction du solvant de préparation et calciné à 450 °C.

Le spectre de 20%NiO-TiO₂ sans solvant présente deux pics de base de TiO₂ $2\theta = 25$ et 27 degré, ceci montre la présence des deux phases anatase et rutile. Nous ne remarquons aucun pic de NiO.

Ainsi, pour 20%NiO-TiO₂ préparé dans le butanol, nous remarquons la présence des pics caractéristiques de TiO₂ de la phase rutile, ainsi que la présence de deux pics à $2\theta = 44$, 37 degré. Ces pics sont caractéristiques de la phase de NiO.

Enfin, le 20%NiO-TiO₂ préparé dans l'éthanol présente le pic de TiO₂ à $2\theta = 25$ degré attribué à la phase anatase. Nous remarquons la disparition du pic base de NiO et l'apparition d'un autre pic à $2\theta = 20$ degré.

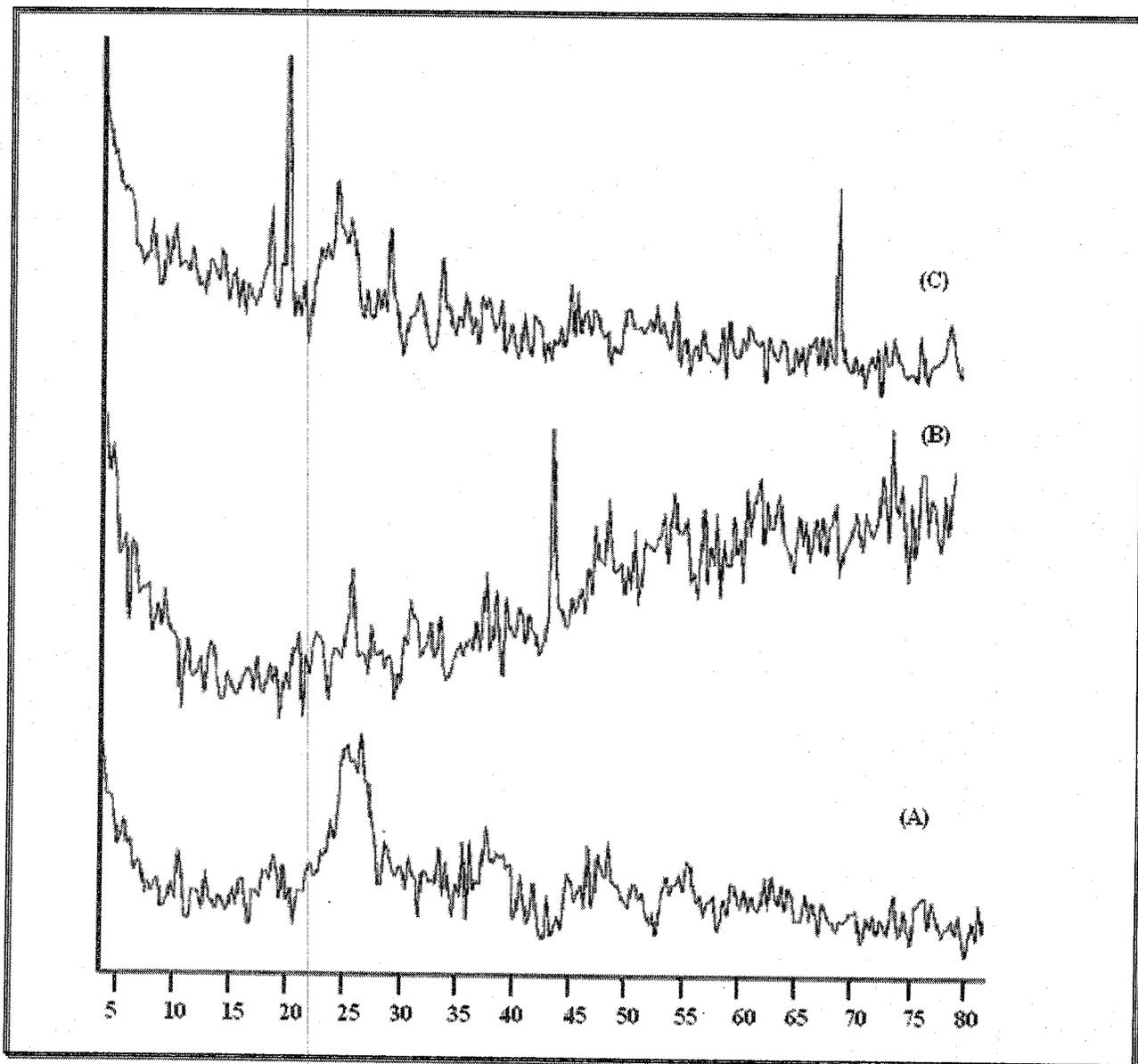


Figure III.2 : Diffractogrammes de 20%NiO-TiO₂ en fonction du solvant et calciné à 450 °C.

(A) sans solvant ; (B) solvant: butanol ; (C) solvant: éthanol

c) 20% MnO-TiO₂:

Dans la figure III.3, nous représentons les trois spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde mixte 20%MnO-TiO₂ calciné à 450 °C en fonction du solvant de préparation.

Sur l'oxyde mixte 20%MnO-TiO₂ sans solvant, nous remarquons la présence de la phase anatase de TiO₂. Aucun pic correspondant à des oxydes de MnO_x n'est présent. Notons

que A. Harizoanva et col. [105] ont préparé par voie Sol-Gel l'oxyde mixte 25%MnO-TiO₂, calciné à 560 °C pendant une heure. Ils ont obtenu deux phases MnTiO₃ et MnTiO₄.

Pour l'oxyde mixte 20%MnO-TiO₂ préparé dans le butanol, nous remarquons la présence de la phase anatase de TiO₂. Nous remarquons aussi la présence du pic caractéristique MnO_x à $2\theta = 24$ degré. Enfin, pour le 20%MnO-TiO₂ préparé dans l'éthanol, nous remarquons la présence TiO₂ phase anatase et nous remarquons aussi la présence de pic caractéristique de MnO_x à $2\theta = 24$ degré.

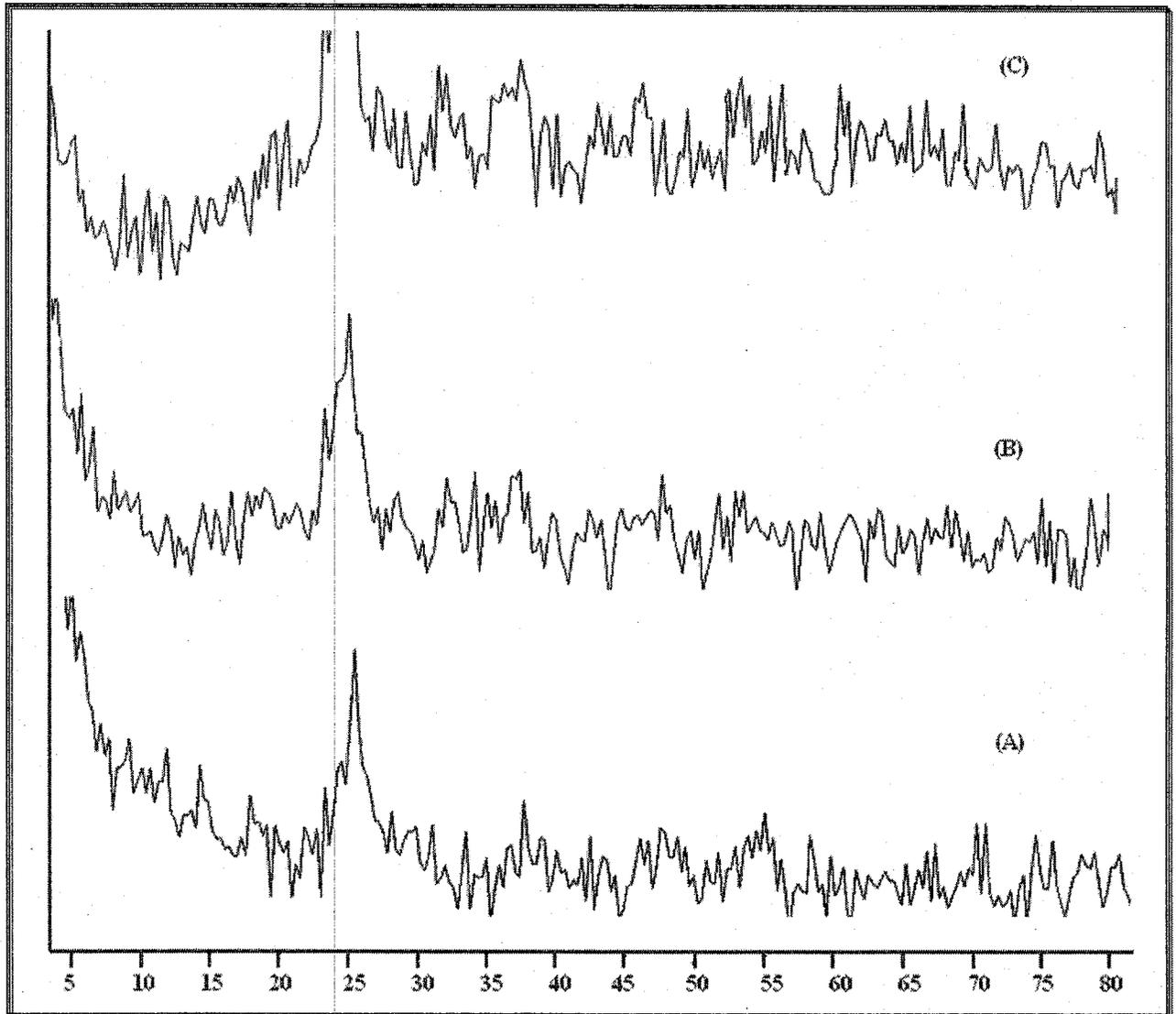


Figure III.3: Difractogrammes de 20%MnO-TiO₂ calciné à 450 °C en fonction du solvant.
(A) : sans solvant ; (B) : solvant butanol ; (C) : solvant éthanol

III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres de FT-IR des 20% SiO₂-TiO₂, 20%, MnO-TiO₂, 20% NiO-TiO₂ avec les trois solvants ont été tirés dans l'intervalle 4500 à 500 cm⁻¹.

a) 20% SiO₂-TiO₂:

C.J. Brinker et Col. [106] ont montré l'existence de deux bandes de vibration asymétrique de Si-O-Si entre 1200 et 1078 cm⁻¹ ; et une bande de vibration symétrique de Si-O-Si située à 797 cm⁻¹. En plus, une bande intense est observée à 950 cm⁻¹, celle-ci est attribuée à la vibration des liaisons tétrahydriques de SiO₄ en coordinence avec quatre atomes de titane [107,108].

D'autres bandes ont été observées entre 3600 et 3000 cm⁻¹, elles montrent la présence des groupes hydroxyls (R-OH ou M-OH). A 1610 cm⁻¹ apparaît la bande d'absorption de l'eau, alors qu'entre 500 et 1200 cm⁻¹ [109] apparaissent les bandes de vibration de Si-O-Si et Si-O-Ti.

Dans la figure III. 4, Nous représentons les deux spectres FT-IR relatifs à l'oxyde SiO₂-TiO₂ préparé en absence de solvant non calciné (A) et calciné à 300 °C (B).

Le spectre du composé non calciné (A), montre la présence d'une bande à 1629 cm⁻¹ attribuée à l'absorption de l'eau. Les bandes de vibration des groupements de type CH₂, CH₃ sont situées à 2958, 2933, 2873 cm⁻¹. La bande à 3236 cm⁻¹ est attribuée aux différents groupes hydroxyles (Si-OH, Ti-OH ou R-OH).

Sur le spectre du composé calciné à 300 °C (B), nous observons la disparition des bandes caractéristiques des groupements alkyles et l'apparition des autres bandes. La bande à 912 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de Si-O-Ti, alors que la bande à 1041 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration des liaisons tétrahydriques de SiO₄ en coordinence avec quatre atomes de titane, comme nous l'avons cité plus haut.

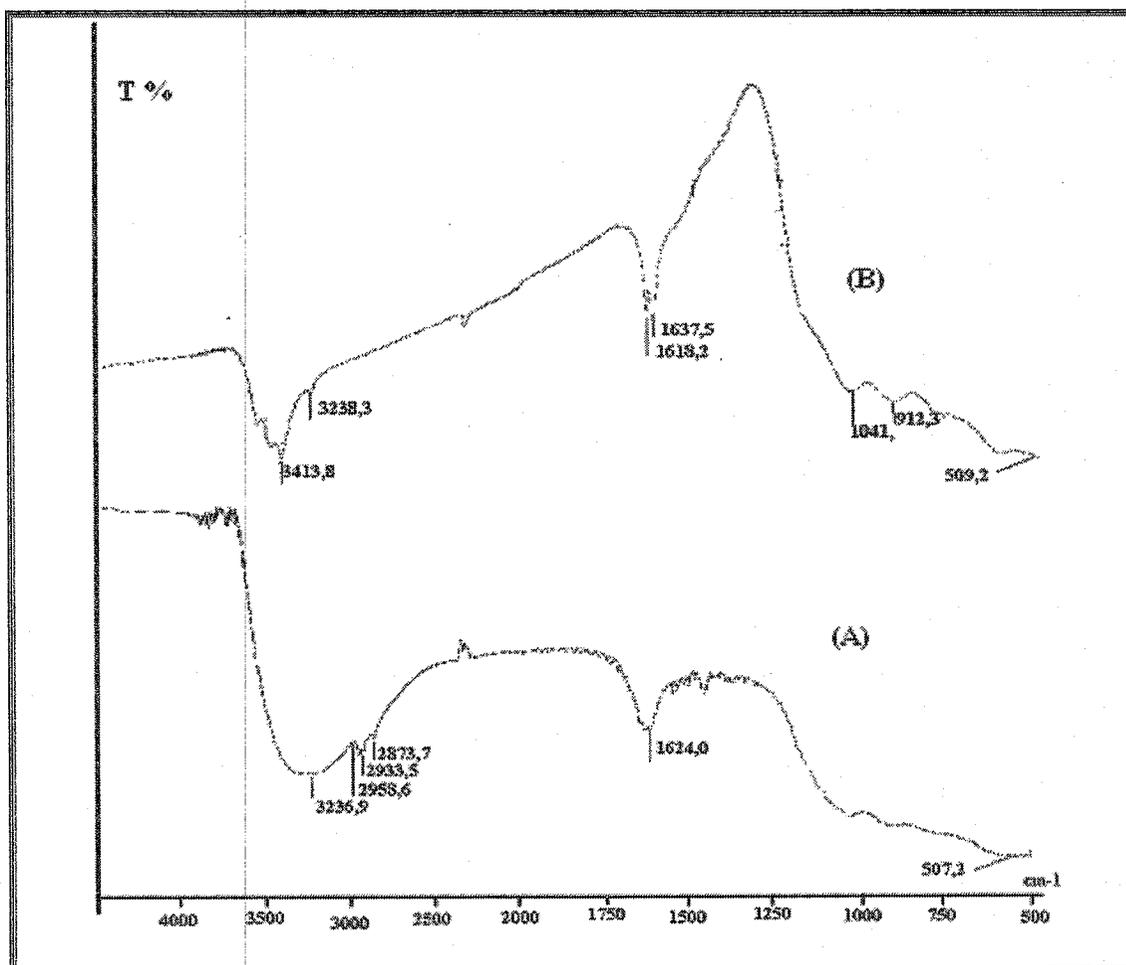


Figure III. 4 : Spectres de FT-IR relatifs à SiO₂-TiO₂ préparé en absence de solvant.
 (A) : non calciné ; (B) : calciné à 300 °C.

La figure III.5 représente le spectre de SiO₂-TiO₂ préparé dans le butanol et calciné à 300 °C. D'après les références de FT-IR relatives à SiO₂-TiO₂ et illustrées ci-dessus, la bande à 1060 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de Si-O-Si ou Ti-O-Si, alors que la bande 1622 cm⁻¹ est caractéristique de l'absorption de l'eau. La disparition de la bande des groupes silinol (Si-OH).

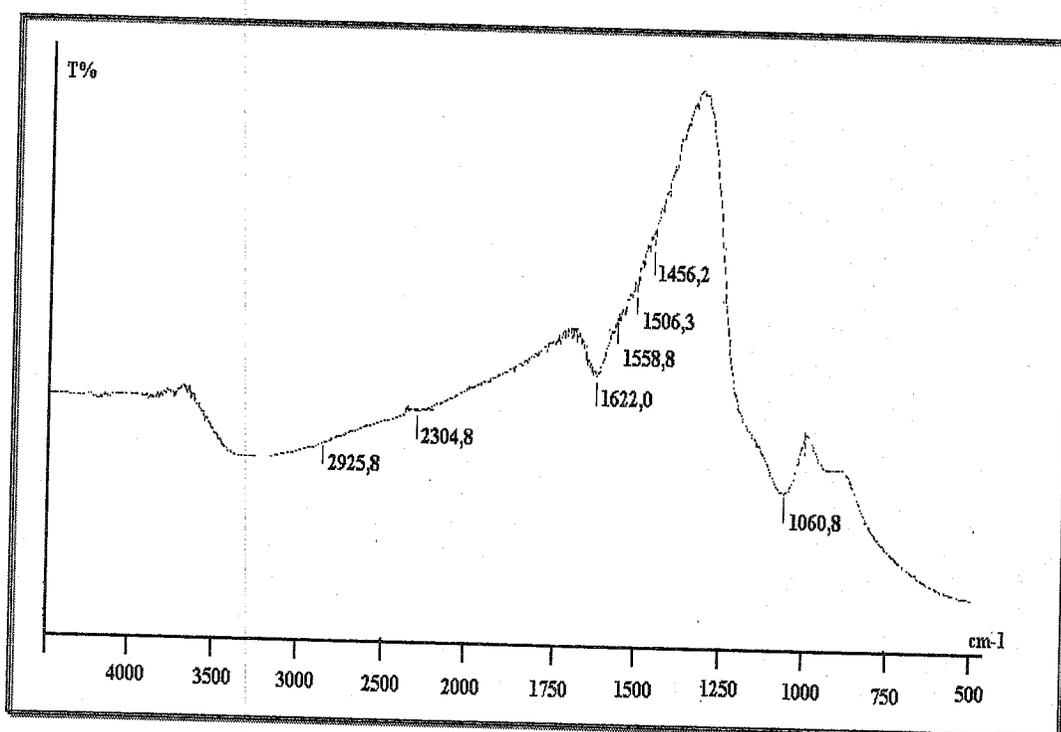


Figure III. 5 : Spectre de FT-IR relatif à $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ préparé dans le butanol et calciné à 300 °C.

Dans la figure III. 6 nous représentons les deux spectres de FT-IR pour les catalyseurs $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ préparés dans l'éthanol non calciné (A) et calciné à 300 °C (B).

Sur le spectre du composé non calciné (A), nous observons la bande 1040 cm^{-1} qui est caractéristique de la vibration des liaisons tétrahydriques de SiO_4 en coordinence avec quatre atomes de titane. La bande à 1624 cm^{-1} est attribuée à l'absorption de l'eau, alors que celle observée à 3234 cm^{-1} est caractéristique de la vibration des groupements hydroxyles.

Sur le spectre du composé calciné à 300 °C (B), nous observons la bande 607 cm^{-1} qui est caractéristique de la vibration de Si-O-Ti et celle à 1060 cm^{-1} est caractéristique de la vibration des liaisons tétrahydriques de SiO_4 en coordinence avec quatre atomes de titane. La bande à 1624 cm^{-1} est attribuée à la vibration de l'absorption de l'eau et la bande à 3413 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'absorption de Si-OH ou Ti-OH.

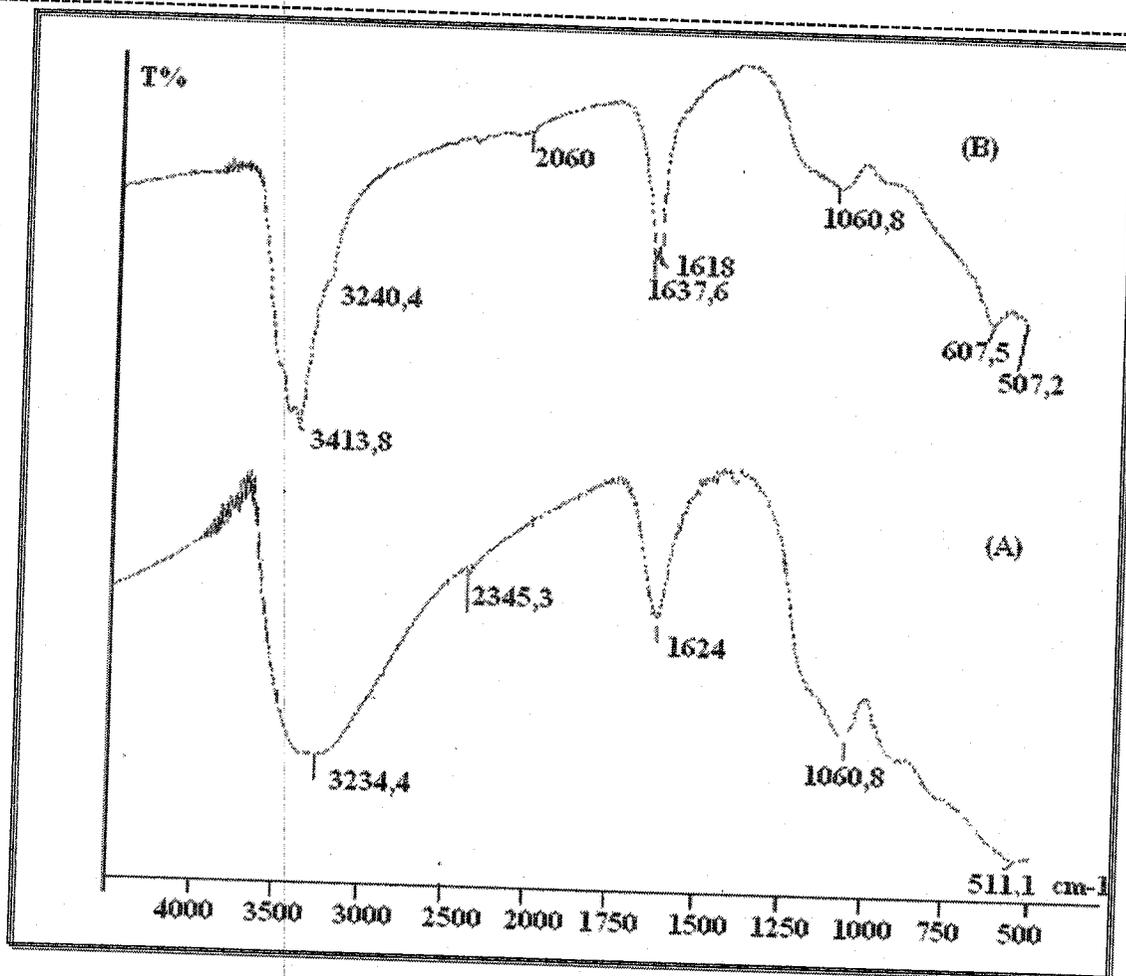


Figure III. 6 : Spectres de FT-IR pour les catalyseurs SiO₂-TiO₂ préparé dans l'éthanol. non calciné (A) et calciné à 300 °C (B).

b) 20% NiO-TiO₂:

C. Faure et Col. [110] indiquent la présence d'une bande à 617 cm⁻¹ attribuée à la vibration de Ni-O et une bande à 1620 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'absorption de l'eau. La bande entre 3500-3000cm⁻¹ est caractéristique de la vibration des groupements hydroxyles. La bande de vibration située entre 1000-800 cm⁻¹ et les bandes 3850,6 et 3417 cm⁻¹ montrent la présence de la phase rutil de TiO₂.

Dans la figure III. 7 nous représentons les deux spectres FT-IR des catalyseurs NiO-TiO₂ préparés en absence de solvant non calciné (A) et calciné à 450 °C (B).

Sur le spectre du composé non calciné (A) nous observons la présence de quatre bandes. La bande à 613,06 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration Ni-O, alors que celle à 964,32 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de Ti-O-Ni. La bande à 3410 cm⁻¹ est

caractéristique de la vibration de TiO_2 et les groupements hydroxyles (R-OH, Ni-OH et Ti-OH). La bande à 1640 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'absorption de l'eau.

Pour le spectre du composé calciné à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (B), nous observons les même bandes que pour celui non calciné ($613,06 ; 980,04 ; 1629,31 ; 3328,07 \text{ cm}^{-1}$).

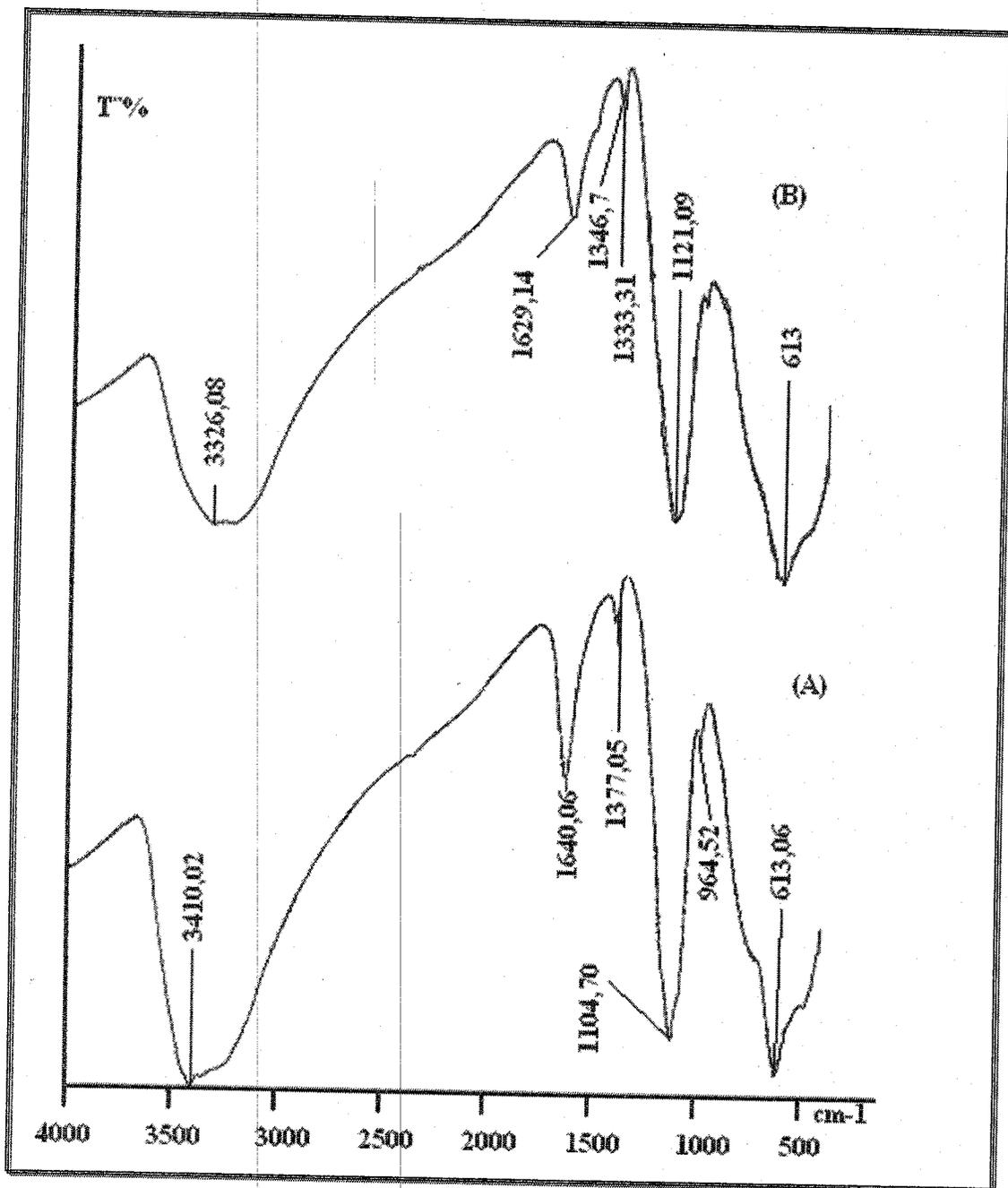


Figure III.7 : Spectres de FT-IR pour les catalyseurs $20\% \text{NiO-TiO}_2$ préparés en absence de solvant. (A) : non calciné ; (B) : calciné à $450 \text{ }^\circ\text{C}$

La figure III.8 représente le spectre de 20%NiO-TiO₂ préparé dans le butanol et calciné à 450 °C. Nous observons que les bandes sont les mêmes que celle de 20%NiO-TiO₂ préparé en absence de solvant, avec un décalage des valeurs (607,59 ; 984,52 ; 1629,14 ; 3333,54 cm⁻¹)

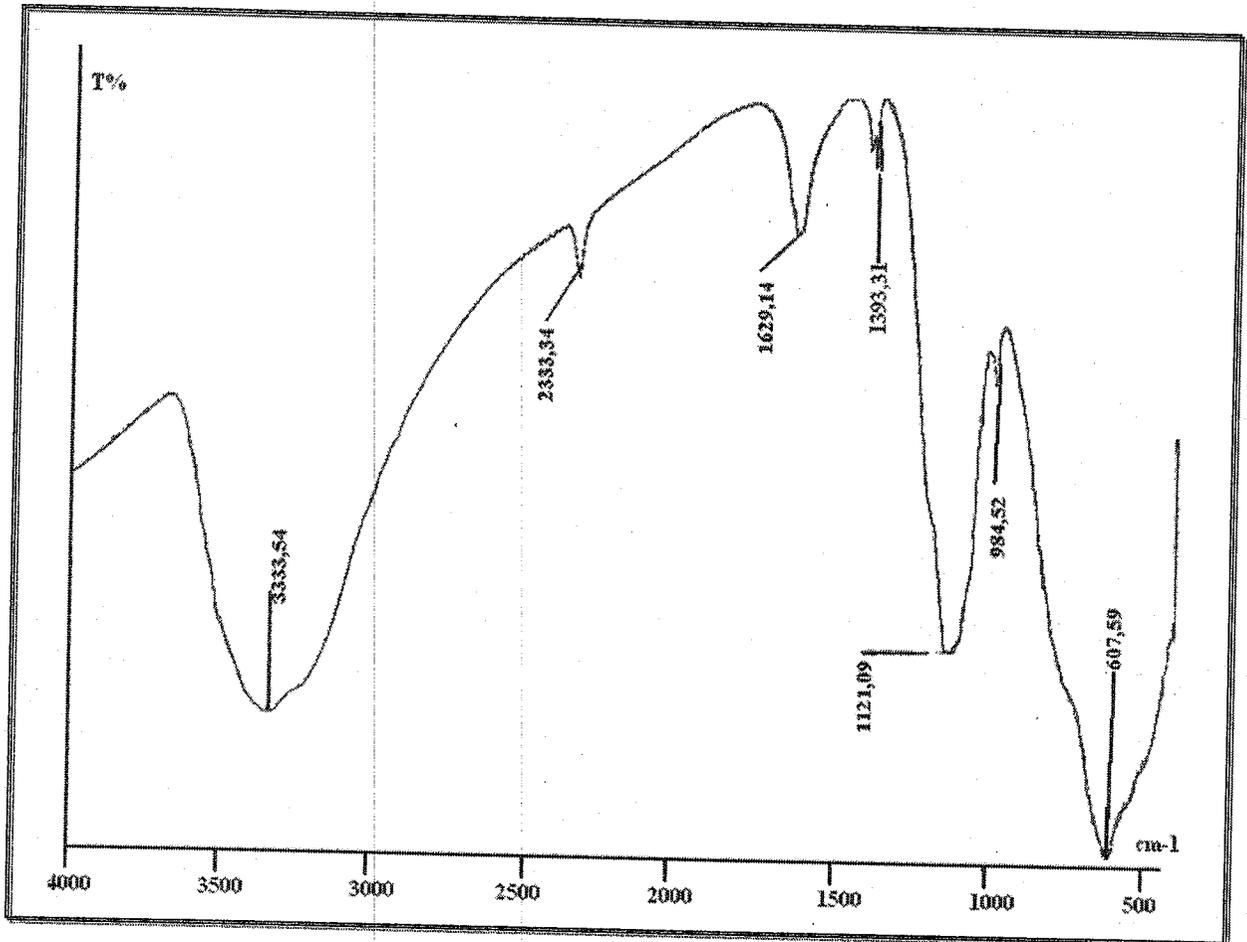


Figure I. 8 le spectre de FT-IR pour le catalyseur 20% NiO-TiO₂ préparé dans le butanol et calciné à 450 °C

La figure III. 9 représente le spectre de 20%NiO-TiO₂ préparé dans l'éthanol et calciné à 450 °C. Nous observons que les bandes sont les mêmes que celles de 20%NiO-TiO₂ préparé en absence de solvant (611,4 ; 985,6 ; 1637,5 ; 3411,8 cm⁻¹).

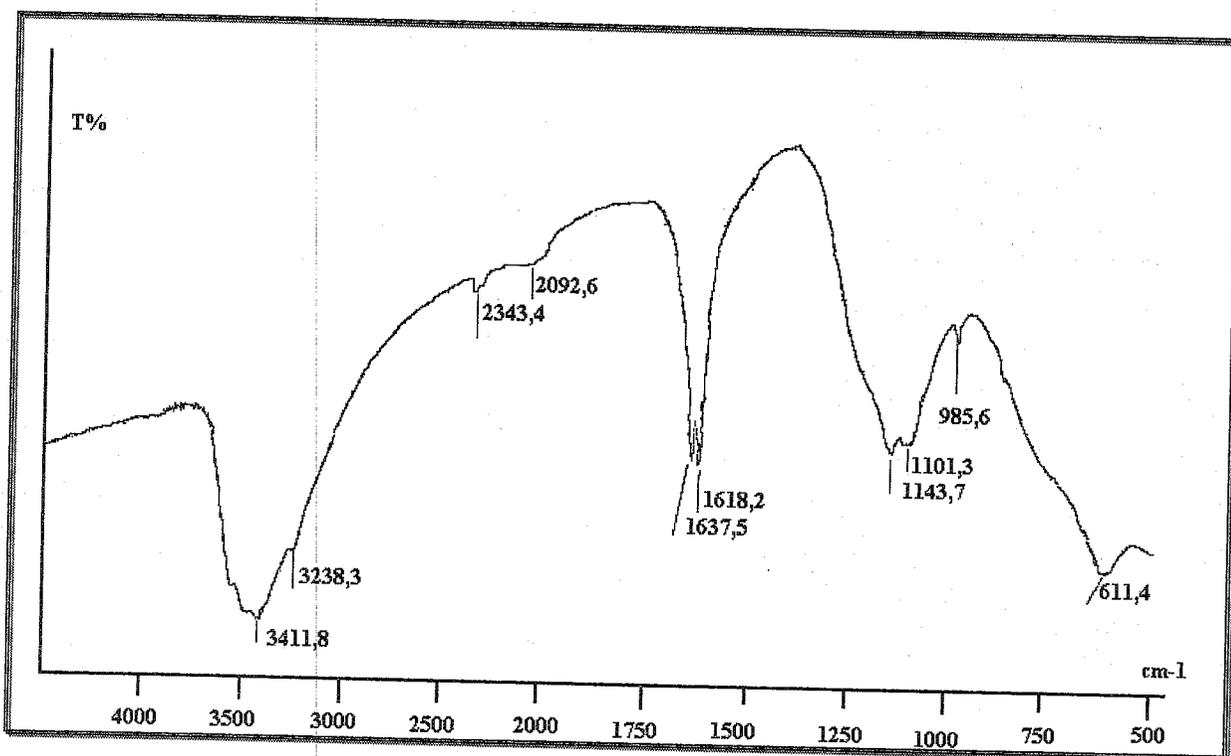


Figure III. 9 : le spectre de FT-IR pour les catalyseurs 20%NiO-TiO₂ préparé dans l'éthanol et calciné à 450 °C.

On conclut que les trois catalyseurs de type 20%NiO-TiO₂ sont identiques quel que soit le solvant de préparation.

c) 20% MnO-TiO₂:

A. Harizanova et col.[111] ont préparé le TiO₂ et 25% MnO-TiO₂ par la voie Sol-Gel et calciné à 560 °C pendant 1h. Ils ont montré que TiO₂ pur possède une bande de vibration à 511,9 cm⁻¹. Alors que l'oxyde mixte MnO-TiO₂ présente une bande entre 588 et 548,7 cm⁻¹, des bandes de vibration de Mn-O et Ti-O entre 1000- 800 cm⁻¹ et enfin une bande de vibration des groupements hydroxyles à 3340 cm⁻¹.

Sur la figure III. 10, nous représentons les deux spectres de FT-IR relatifs aux catalyseur 20% MnO-TiO₂ préparés en absence de solvant non calciné (A) et calciné 450 °C (B).

Pour l'oxyde mixte non calciné (A), nous observons une bande à 490 cm⁻¹ attribuée à la vibration de TiO₂. La bande à 995 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration de Mn-O et de Ti-O, alors que la bande à 1616 cm⁻¹ est attribuée à l'absorption de l'eau. A 3322 cm⁻¹ apparaît la bande de vibration des groupements hydroxyles. Aussi le spectre de MnO-TiO₂ préparé en absence de solvant et calciné à 450 °C est le même que MnO-TiO₂ préparé en absence de solvant et non calciné.

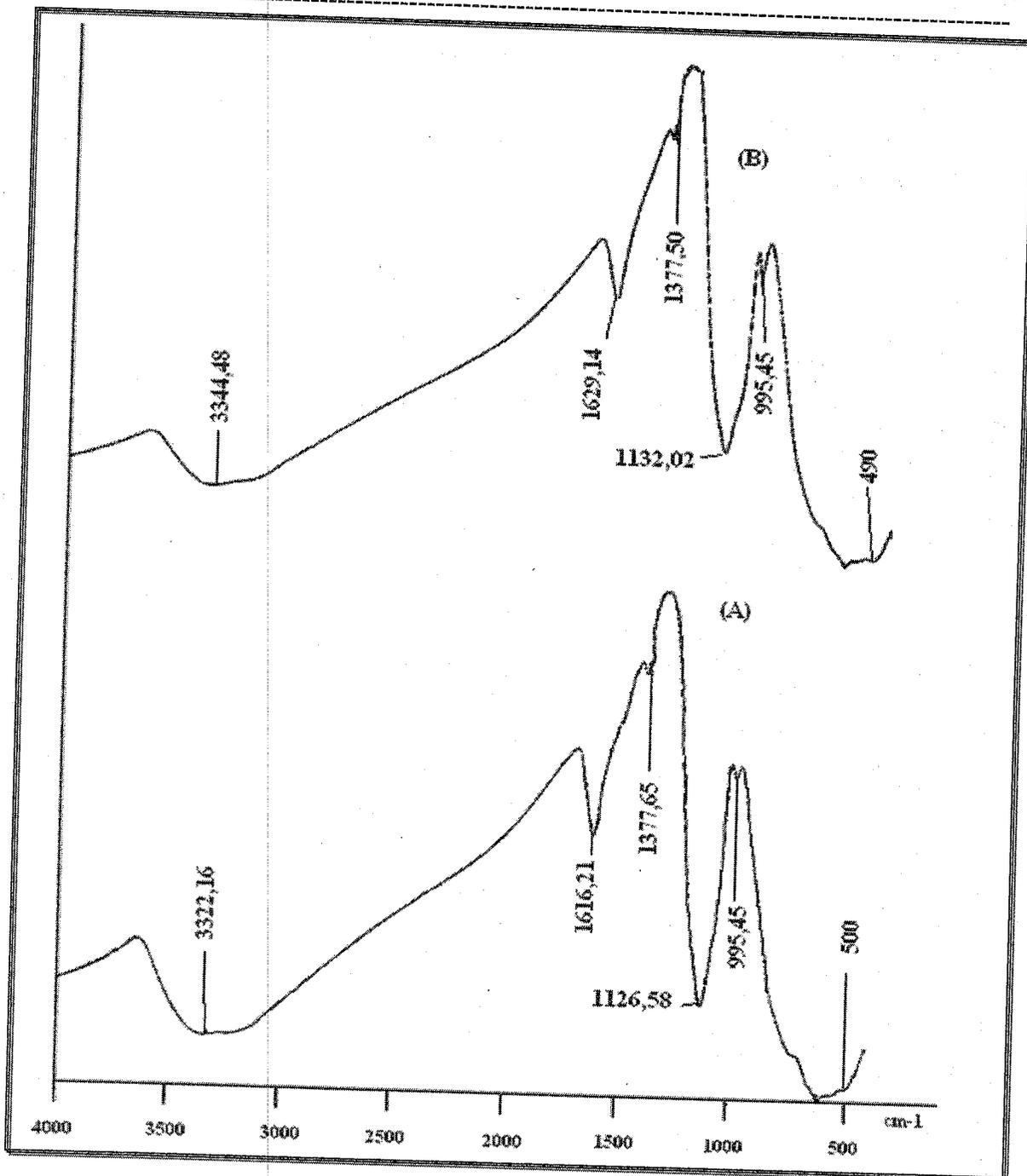


Figure III. 10: Spectres de FT-IR pour les catalyseurs 20%MnO-TiO₂ préparé en absence de solvant. (A) : non calciné ; (B) : calciné à 450 °C.

Pour le MnO-TiO₂ préparé dans le butanol et calciné à 450 °C (figure III. 11), nous remarquons la présence de quatre bandes (490, 990, 1628, 3339 cm⁻¹) déjà trouvées pour MnO-TiO₂ préparé en absence de solvant.

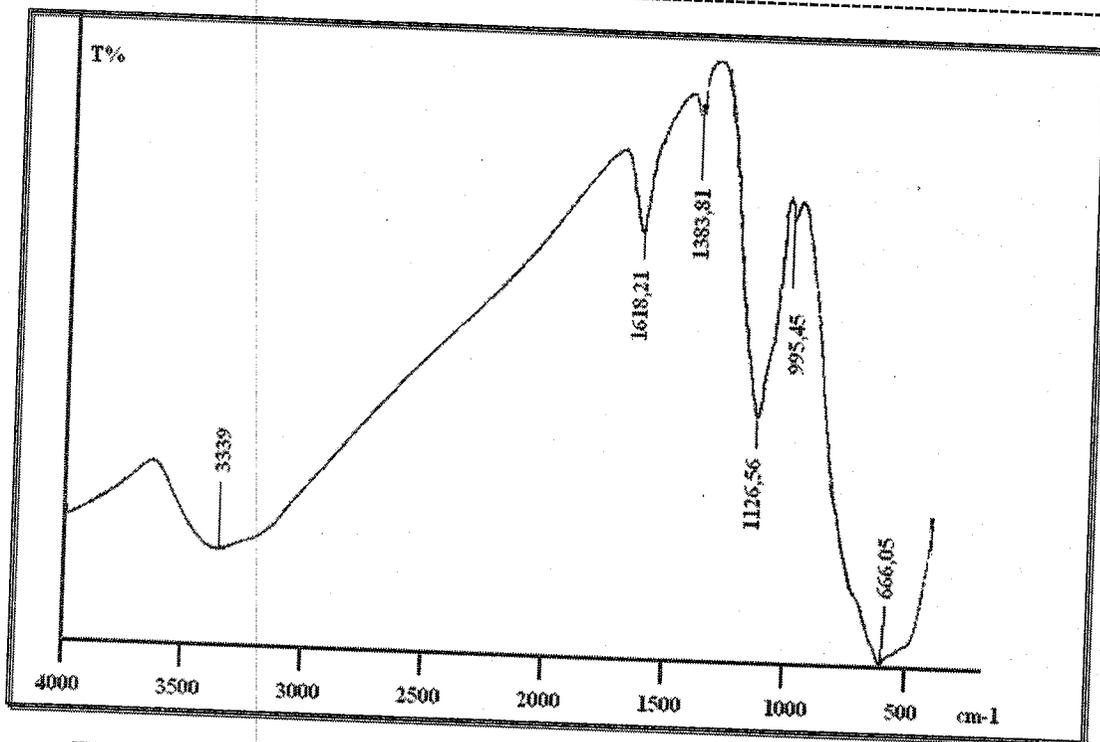


Figure III. 11 : Spectre de FT-IR pour le catalyseur 20%MnO-TiO₂ solvant butanol et calciné à 450 °C.

Enfin, pour MnO-TiO₂ préparés dans l'éthanol et calciné 450 °C (figure III.12), nous remarquons aussi la présence des quatre bandes (511, 990, 1660, 3320 cm⁻¹) décalées de celles observées pour MnO-TiO₂ préparé en absence de solvant

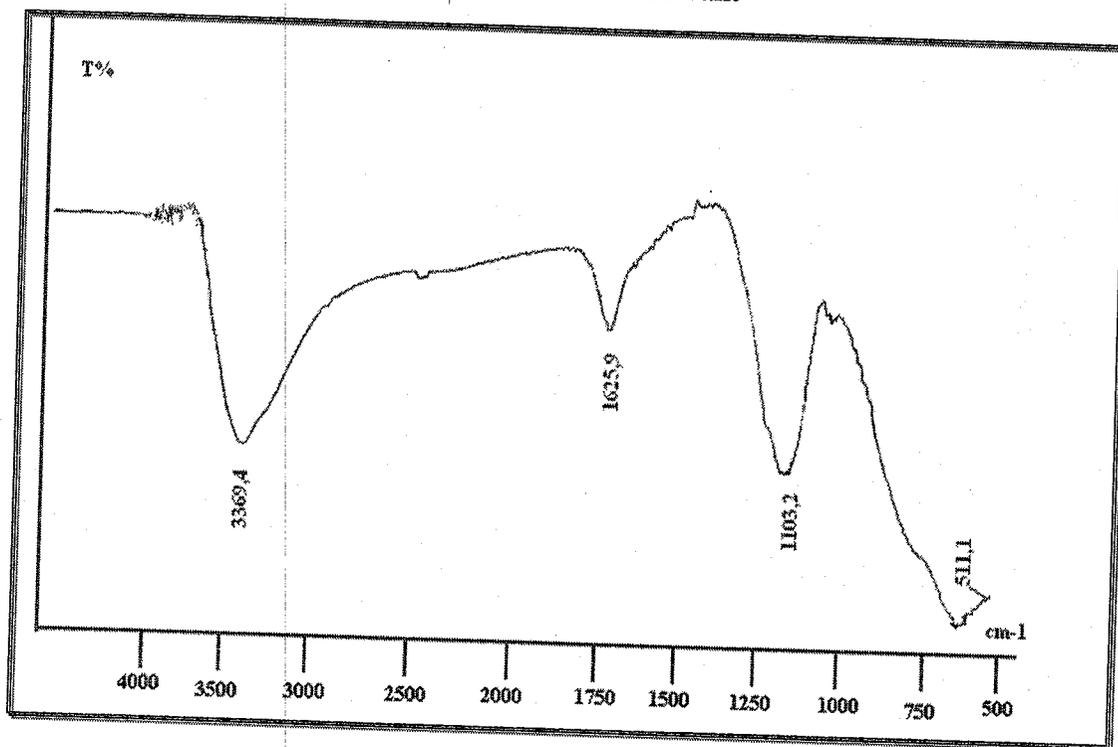


Figure III.12: Spectre de FT-IR pour le catalyseur 20%MnO-TiO₂ solvant éthanol calciné à 450.

III.3. Test catalytique :

Nous avons voulu voir l'effet du solvant de préparation sur l'activité et la sélectivité des différents oxydes mixtes (20% $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, 20% MnO-TiO_2 , 20% NiO-TiO_2) préparés par voie Sol-Gel. Pour cela nous avons choisi comme réaction test l'oxydation du cyclohexane. Nous rappelons que le produit de la réaction est le mélange « olone » : cyclohexanol-cyclohexanone.

III.3.1. Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée :

Notre mélange réactionnel est hétérogène, composé de trois phases :

- Une phase solide
- Une phase aqueuse, qui sera suivie par dosage iodométrique pour voir l'évolution de l'eau oxygénée dans notre système.
- Une phase organique, qui sera analysée par chromatographie en phase gaz pour suivre la formation du cyclohexanol et de la cyclohexanone.

Nous rappelons que les catalyseurs étudiés sont : 20% $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, 20% MnO-TiO_2 , 20% NiO-TiO_2 .

a) 20% $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$:

Dans les figures III.13 et III.14, nous représentons la décomposition de l'eau oxygénée en fonction du temps pour le catalyseur 20% $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calciné et non calciné en fonction des solvants.

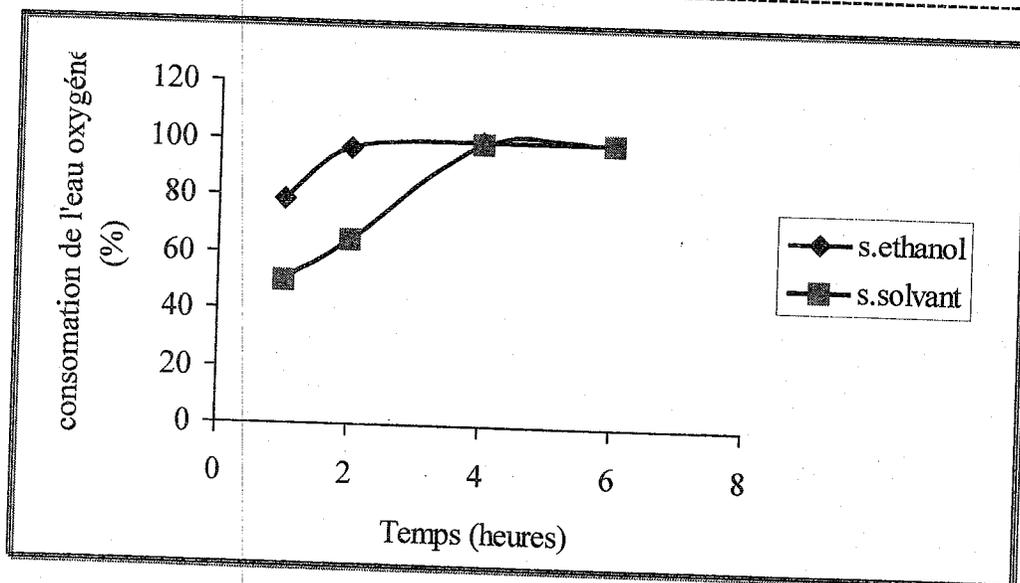


Figure III. 13 : Pourcentage de consommation de H_2O_2 en fonction du temps avec 20% SiO_2-TiO_2 non calciné

$C_6H_{12}=296$ m.moles

$C_6H_{12}O=19,21$ m.moles

$H_2O_2= 66,50$ m.moles

Catalyseur= 30 mg

T=343 K

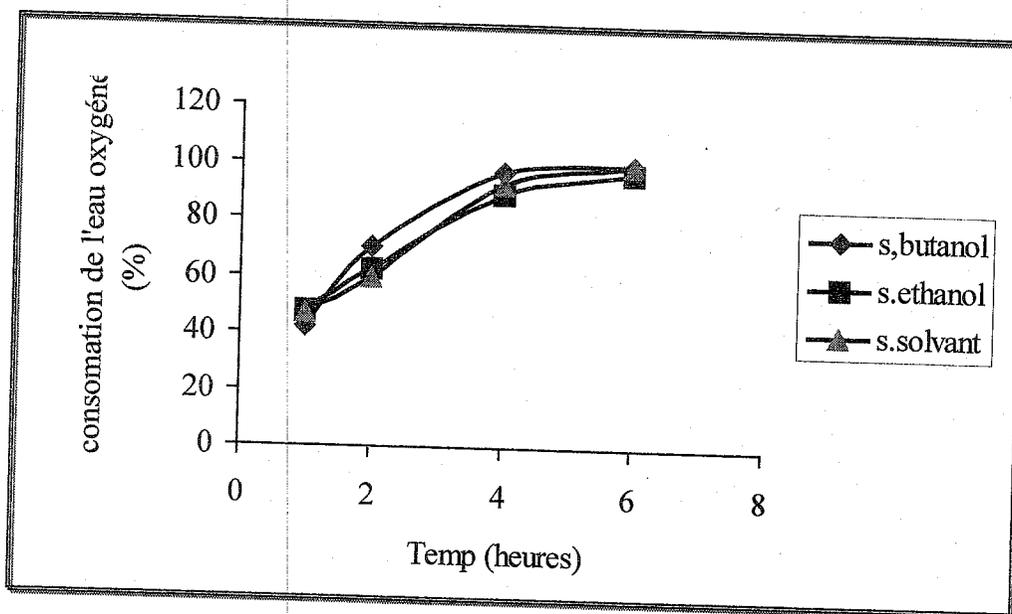


Figure III. 14 : Pourcentage de consommation de H_2O_2 en fonction du temps avec 20% SiO_2-TiO_2 calciné à 300 °C

$C_6H_{12}=296$ m.moles

$C_6H_{12}O=19,21$ m.moles

$H_2O_2= 66,50$ m.moles

Catalyseur= 30 mg

T=343 K

Nous constatons que la décomposition de H_2O_2 dépend de la calcination du catalyseur. En effet, la consommation de H_2O_2 en présence de l'oxyde mixte non calciné est plus rapide que celle de l'oxyde mixte calciné quel que soit le solvant de préparation. L'oxyde calciné étant plus pur, il ralentit la décomposition. Nous constatons aussi,

dans le cas du catalyseur calciné, que la décomposition de H_2O_2 ne dépend pas du solvant de préparation.

Sur le tableau III.1 et III.2, nous résumons les résultats de l'oxydation du cyclohexane catalysée par 20% SiO_2-TiO_2 préparé dans différents solvants.

Tableau III.1 : Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par 20% SiO_2-TiO_2 non calciné.

C_6H_{12} =296 m.moles H_2O_2 = 66,50 m.moles
Catalyseur= 30 mg T=70 °C t = 6h

Solvant de préparation	Pourcentage de consommation de H_2O_2 % (4h)	$C_6H_{11}OH$ formé (m.moles)	$C_6H_{10}O$ formé (m.moles)
Sans solvant	100	2,80	0,09
Butanol	-	-	-
Ethanol	100	4,06	0,14

Tableau III.2 : Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par 20% SiO_2-TiO_2 calciné à 300°C.

C_6H_{12} =296 m.moles $C_6H_{12}O$ =19,21m.moles H_2O_2 = 66,50 m.moles
Catalyseur= 30 mg T=70 °C t = 6h

Solvant de préparation	Pourcentage de consommation de H_2O_2 %	$C_6H_{11}OH$ formé (m.moles)	$C_6H_{10}O$ formé (m.moles)
Sans solvant	100	2,02	0,13
Butanol	100	2,95	0,5
Ethanol	96,8	4,49	0,31

Dans le tableau III.2, nous observons que la décompositions de H_2O_2 est totale après 6h de réaction. Le catalyseur préparé en absence de solvant donne une faible activité. Par contre, le catalyseur préparé dans l'éthanol, présente une meilleure activité. Nous formons le mélange cyclohexanol-cyclohexanone, le cyclohexanol était le produit majoritaire. Des résultats similaires ont été trouvés par Zahedi-Niaki et Col [112], en utilisant TS-1 comme catalyseur, ou ils ont obtenu une conversion considérable avec une sélectivité en alcool.

b) 20% NiO-TiO₂ /H₂O₂:

Dans les figures III.15 et III.16, nous représentons la décomposition de l'eau oxygénée en fonction du temps pour le catalyseur 20% NiO-TiO₂ calciné et non calciné en présence des solvants.

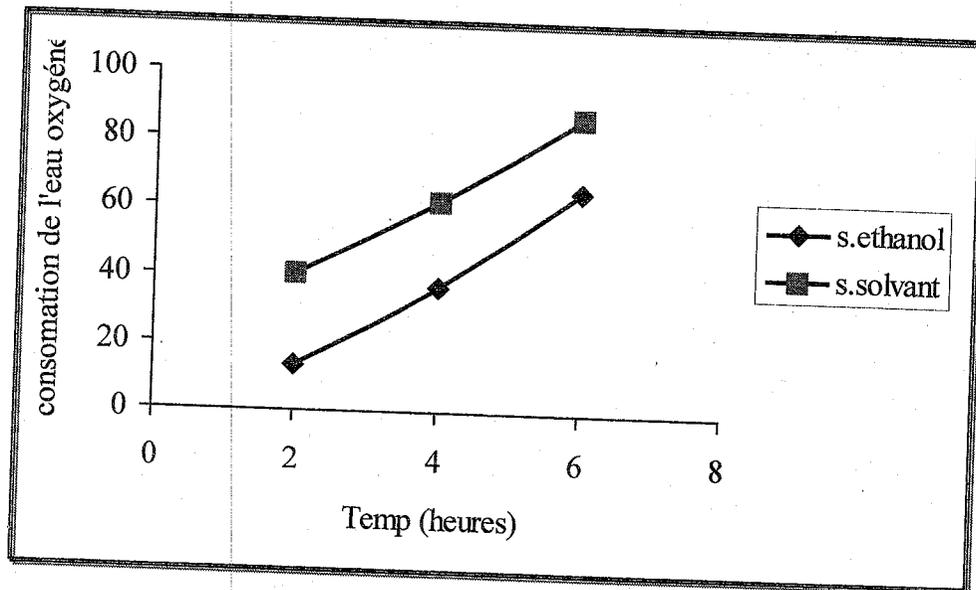


Figure III.15 : Pourcentage de consommation de H₂O₂ en fonction du temps avec 20% NiO-TiO₂ non calciné

C₆H₁₂=296 m.moles

C₆H₁₂O=19,21m.moles

H₂O₂= 66,50 m.moles

Catalyseur= 30 mg

T=343 K

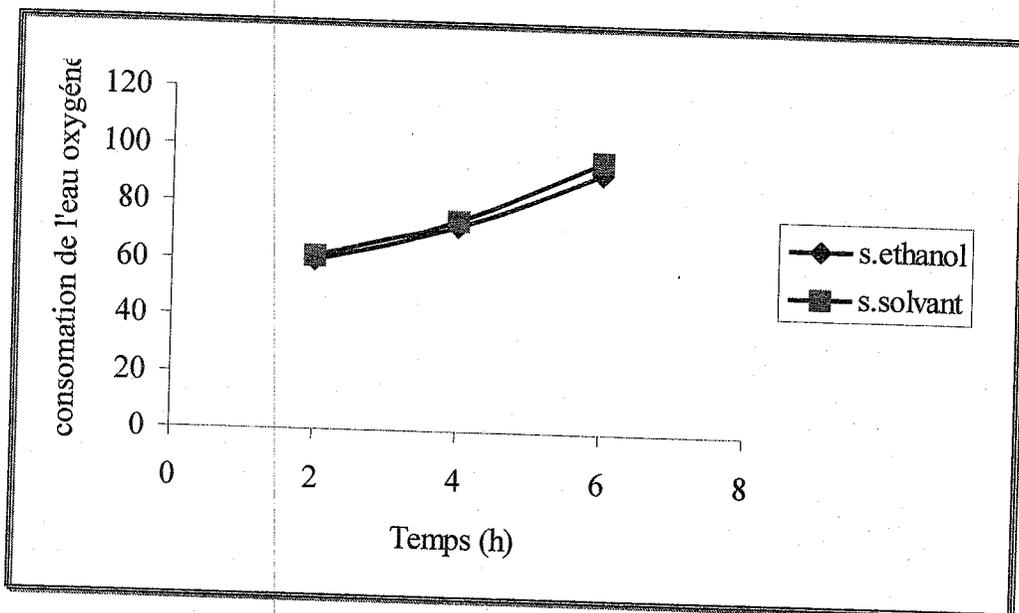


Figure III.16 : Pourcentage de consommation de H₂O₂ en fonction du temps avec 20% NiO-TiO₂ calciné à 450°C.

C₆H₁₂=296 m.moles

C₆H₁₂O=19,21m.moles

H₂O₂= 66,50 m.moles

Catalyseur= 30 mg

T=343 K

Dans la figure II.15, nous observons que la décomposition de l'eau oxygénée est rapide et totale après 6h de réaction. Nous constatons que la décomposition de l'eau oxygénée est plus rapide dans le cas de l'oxyde mixte préparé en absence de solvant.

Dans la figure II.16, nous constatons que la décomposition de H₂O₂ est la même en présence des oxydes mixtes calcinés quel que soit le solvant. En comparant les deux figures, nous remarquons que la décomposition de H₂O₂ dépend de la calcination du catalyseur où elle est plus rapide dans le cas du catalyseur calciné.

Dans les tableaux III.3 et III.4, nous résumons les résultats de l'oxydation du cyclohexane catalysée par 20% NiO-TiO₂ préparé dans des solvants différents et calcinés à différentes températures.

Tableau III.3. : Oxydation du cyclohexane par H₂O₂ catalysée par 20% NiO-TiO₂ non calciné.

C₆H₁₂=296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

C₆H₁₂O=19,21m.moles
T=70 °C

H₂O₂= 66,50 m.moles
t = 6h

Solvant de préparation	Pourcentage de consommation de H ₂ O ₂ %	C ₆ H ₁₁ OH formé (m.moles)	C ₆ H ₁₀ O formé (m.moles)
Sans solvant	87,18	0	0,07
Butanol	-	-	-
Ethanol	65,51	1,69	0,12

Tableau III.4. : Oxydation du cyclohexane par H₂O₂ catalysée par 20% NiO-TiO₂ calciné à 450°C.

C₆H₁₂=296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

C₆H₁₂O=19,21m.moles
T=70 °C

H₂O₂= 66,50 m.moles
t = 6h

Solvant de préparation	Pourcentage de consommation de H ₂ O ₂ %	C ₆ H ₁₁ OH formé (m.moles)	C ₆ H ₁₀ O formé (m.moles)
Sans solvant	96,16	0,76	0,13
Butanol	-	2,09	0,52
Eethanol	92	2,13	0,12

Pour l'oxyde mixte préparé en absence de solvant et non calciné, nous remarquons que la décomposition de H_2O_2 est partielle. Aucune production du cyclohexanol, n'est observée quelques traces de la cyclohexanone (0,07 m.moles) sont formées après 6h de réaction.

Pour l'oxyde mixte préparé dans l'éthanol et non calciné, nous remarquons que l'activité du catalyseur est importante. Nous constatons aussi que l'oxyde mixte préparé dans l'éthanol présente une meilleure activité.

Le tableau III.4 montre que la décomposition de l'eau oxygénée est presque totale après 6h de réaction. L'oxyde mixte préparé en absence de solvant comparé aux autres oxydes calcinés à $450\text{ }^\circ\text{C}$, est l'oxyde le moins actif, où nous formons 0,13 m.moles de la cyclohexanone et 0,76 m.moles du cyclohexanol après 6h de réaction.

L'oxyde mixte préparé dans l'éthanol donne une activité importante ; les quantités de cyclohexanol et de la cyclohexanone sont respectivement 2,13 m.moles et 0,12 m.moles .

Enfin l'oxyde mixte préparé dans le butanol est le catalyseur le plus actif avec une production de 2,09 m.moles du cyclohexanol et 0,52 m.moles de la cyclohexanone après 6h de réaction. Nous remarquons aussi que tous les oxydes mixtes de type 20% NiO-TiO₂ sont sélectifs vers la formation du cyclohexanol.

c) 20% MnO-TiO₂ /H₂O₂:

Dans les figures III.17 et III.18, nous représentons la décomposition de l'eau oxygénée en fonction du temps pour le catalyseur 20% MnO-TiO₂ calciné et non calciné en présence des solvants.

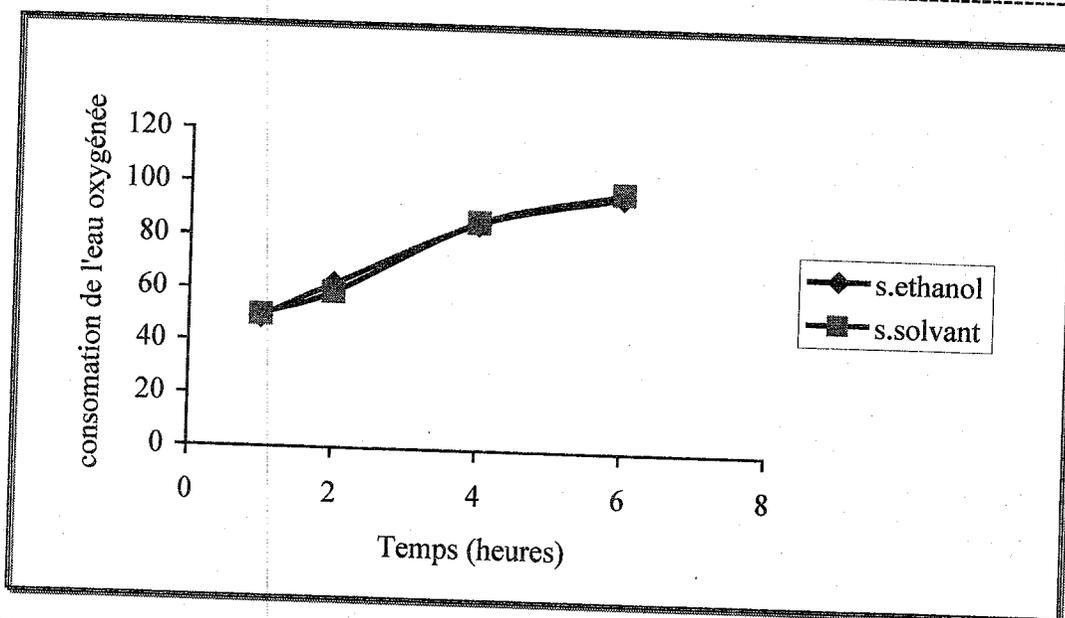


Figure III.17 : Pourcentage de consommation de H₂O₂ en fonction du temps avec 20% MnO- TiO₂ non calciné

C₆H₁₂=296 m.moles

C₆H₁₂O=19,21m.moles
Catalyseur= 30 mg

H₂O₂= 66,50 m.moles
T=343

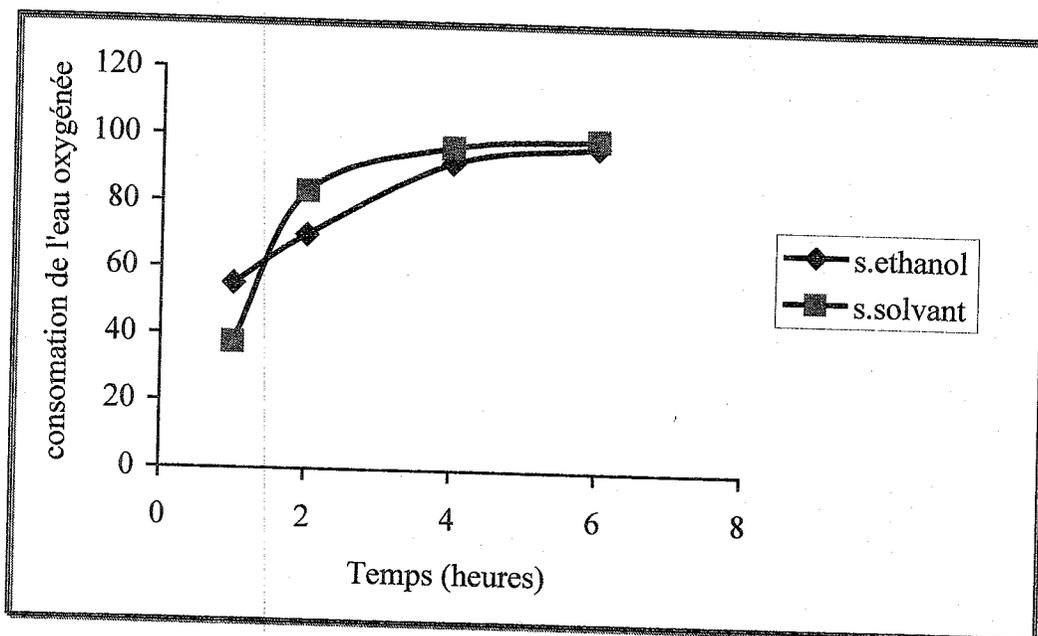


Figure III.18 : Pourcentage de consommation de H₂O₂ en fonction du temps avec 20% MnO-TiO₂ non calciné.

C₆H₁₂=296 m.moles

C₆H₁₂O=19,21m.moles
Catalyseur= 30 mg

H₂O₂= 66,50 m.moles
T=343 K

Dans les figures III.17 et III.18, nous remarquons qu'après 6 h de réaction la décomposition de l'eau oxygénée est rapide quel que soit le catalyseur calciné ou non calciné. Nous remarquons aussi que la décomposition de H_2O_2 ne dépend pas du solvant. Elle est la même dans tous les cas.

Dans les tableaux III.5 et III.6, nous résumons les résultats de l'oxydation du cyclohexane catalysée par 20% $MnO-TiO_2$ préparé dans différents solvants.

Tableau III.5 : Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par 20% $NiO-TiO_2$ non calciné.

C_6H_{12} =296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

$C_6H_{12}O$ =19,21m.moles
T=70 °C

H_2O_2 = 66,50 m.moles
t = 6h

Solvant de préparation	Pourcentage de consommation de H_2O_2 %	$C_6H_{11}OH$ formé (m.moles)	$C_6H_{10}O$ formé (m.moles)
Sans solvant	98,18	2,04	0,15
Butanol	-	-	-
Ethanol	96,75	0	0,15

Tableau III.6 : Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par 20% $MnO-TiO_2$ calciné à 450°C.

C_6H_{12} =296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

$C_6H_{12}O$ =19,21m.moles
T=70 °C

H_2O_2 = 66,50 m.moles
t = 6h

Solvant de préparation	Pourcentage de consommation de H_2O_2 %	$C_6H_{11}OH$ formé (m.moles)	$C_6H_{10}O$ formé (m.moles)
Sans solvant	100	2,36	0,1
Butanol	-	0	0,2
Ethanol	97,76	1,37	0,07

A partir des tableaux III.5 et III.6, pour les matériaux non calcinés et calcinés à 450 °C, nous constatons que la décomposition est rapide. Nous remarquons que le matériau calciné est plus actif que le non calciné.

Pour les matériaux préparés dans le butanol (calciné) et dans l'éthanol (non calciné), nous ne remarquons aucune formation de cyclohexanol. La diminution de la quantité de cyclohexanol, ajouté au départ, au mélange réactionnel peut être attribuée le passage du cyclohexanol de la phase organique à la phase aqueuse entraînant avec lui la dissolution du cyclohexane dans la phase aqueuse[113].

Le matériau préparé en absence de solvant et calciné est plus actif par rapport aux autres matériaux et donne 2,36 m.moles du cyclohexanol et 0,1 m.moles de cyclohexanone.

III.3.1.1 Etude comparative :

Nous résumons dans le tableau III.7, les résultats en oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée après 6h de réaction en présence des catalyseurs préparés dans des solvants différents et calcinés.

Tableau III.7 : Oxydation du cyclohexane par H₂O₂ en présence de différent oxydes

C₆H₁₂=296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

C₆H₁₂O=19,21m.moles
T=70 °C

H₂O₂= 66,50 m.moles
t = 6h

<i>Catalyseur</i>	<i>C₆H₁₁OH formé</i> <i>(m. moles)</i>	<i>C₆H₁₀O formé</i> <i>(m.moles)</i>
20%SiO ₂ -TiO ₂ ss	2,02	0,13
20%SiO ₂ -TiO ₂ sb	<u>2,95</u>	<u>0,5</u>
20%SiO ₂ -TiO ₂ se	<u>4,49</u>	<u>0,31</u>
20%MnO-TiO ₂ ss	2,36	0,1
20%MnO-TiO ₂ sb	0	0,2
20%MnO-TiO ₂ se	1,37	0,07
20%NiO-TiO ₂ ss	0,76	0,13
20%NiO-TiO ₂ sb	<u>2,09</u>	<u>0,52</u>
20%NiO-TiO ₂ se	2,13	0,12

ss: sans solvant; sb: solvant butanol; se :solvant éthanol

Le tableau III.7 montrent la formation du mélange cyclohexanol-cyclohexanone avec une sélectivité relative pour le cyclohexanole. Les oxydes 20% SiO₂-TiO₂ donnent une meilleure activité par rapport aux oxydes mixtes MnO-TiO₂ et NiO-TiO₂. Ce résultat peut être expliqué par le fait que SiO₂-TiO₂ et H₂O₂ forment un complexe stable OH-Ti-OOH (figure III. 19) [89, 114].

L'utilisation de l'éthanol et du butanol, comme solvant, dans la préparation des oxydes mixtes, rend ces dernières plus actifs que ceux préparés sans solvant sauf dans le cas de MnO-TiO₂.

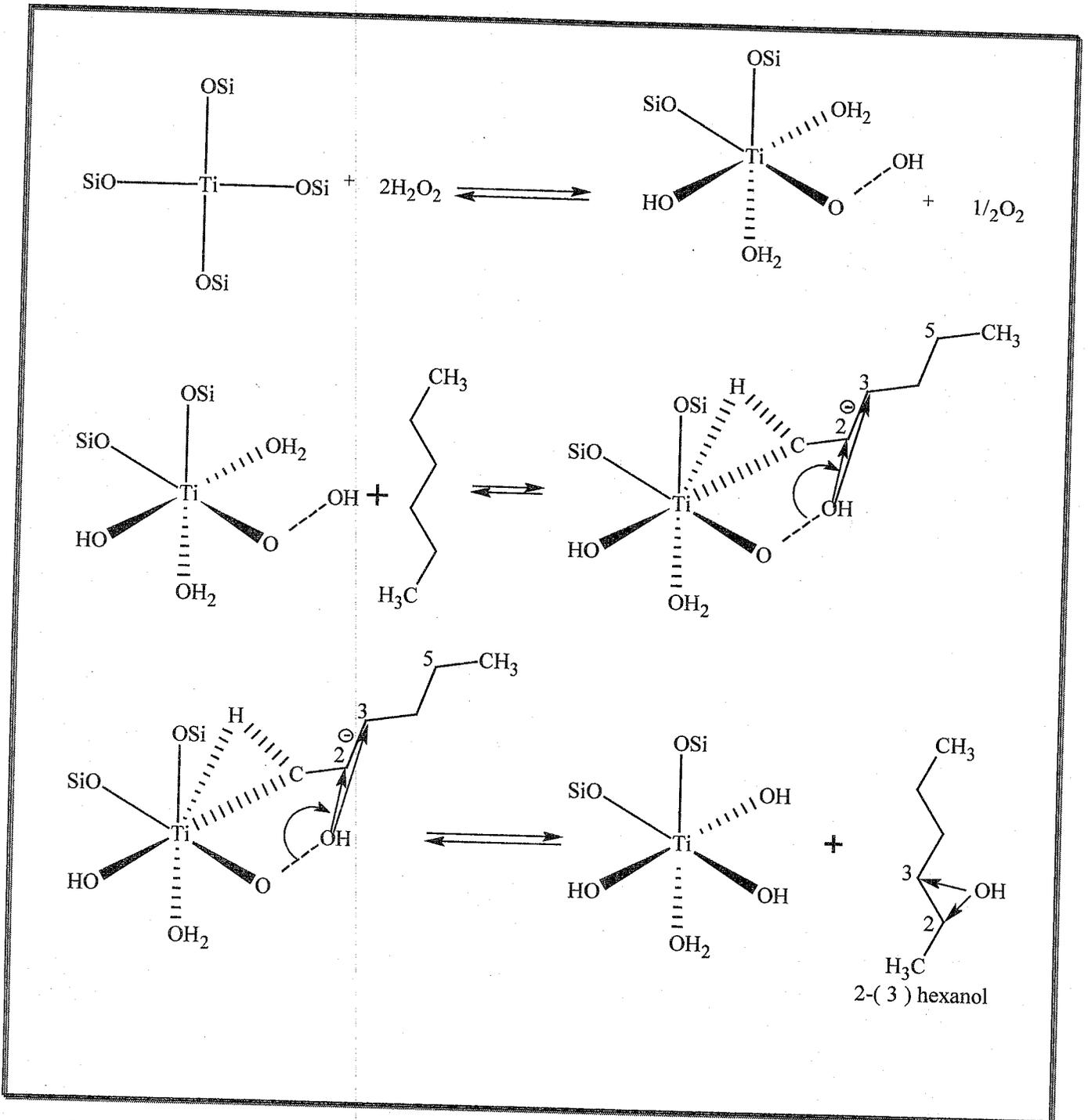


Figure III. 19 : Mécanisme d'oxydation du n-hexane en présence de H₂O₂ et TS-1.

En comparant les résultats obtenus pour les oxydes mixtes à base de TiO_2 en présence de l'eau oxygénée comme réactif avec les résultats obtenus par N. Tchenar avec les oxydes mixtes à base de Al_2O_3 [12], nous remarquons que les oxydes mixtes à base de TiO_2 donne un meilleur rendement de cyclohexanol par rapport aux oxydes mixtes à base de Al_2O_3 (aucune production).

III.3.2. Oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire :

A titre comparatif, nous avons testé les catalyseurs 20% SiO_2-TiO_2 , 20% $MnO-TiO_2$, 20% $NiO-TiO_2$ avec différents solvants de préparation par voie Sol-Gel sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence de l'oxygène moléculaire comme oxydant.

Le système ainsi considéré, ne présente pas de phase aqueuse comme dans le cas de l'eau oxygénée. Nous n'avons remarqué aucune formation de cyclohexanone quel que soit le catalyseur étudié.

a) 20% SiO_2-TiO_2 / O_2

Sur la figure III. 20, nous représentons la quantité du cyclohexanol formée en fonction du temps pour les catalyseurs 20% SiO_2-TiO_2 avec les deux solvants et non calcinés.

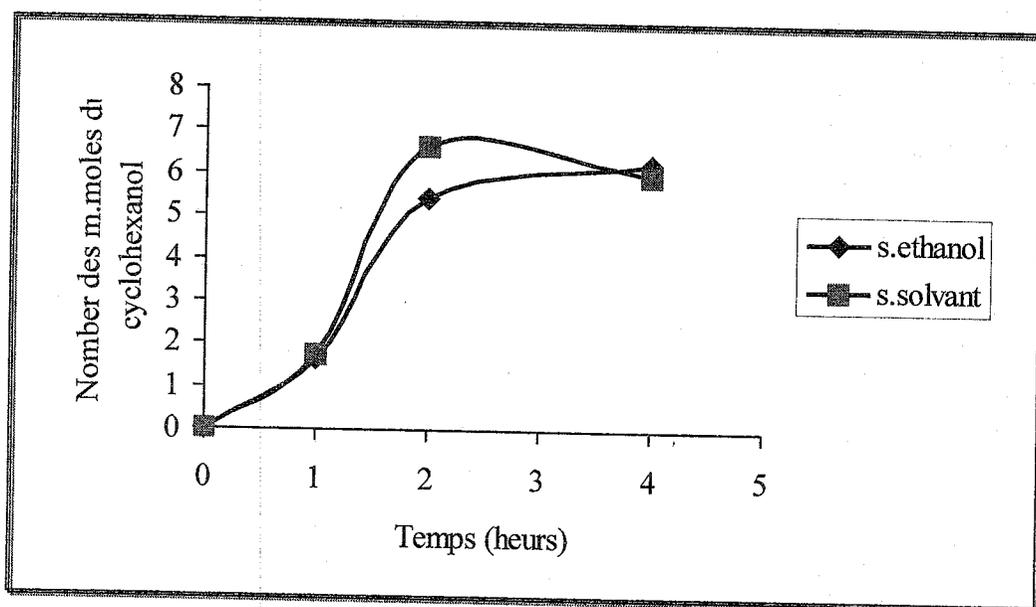


Figure III. 20 : Nombre de m.moles du cyclohexanol en fonction du temps pour les catalyseurs 20% SiO_2-TiO_2 non calcinés.

C_6H_{12} = 296 m.moles
Catalyseur = 30 mg

$C_6H_{12}O$ = 19,21 m.moles
T = 70 °C

O_2 = 1 cc/sec
t = 4h

Nous observons qu'après 4 heures de réaction, la production est de 6 m.moles pour le système catalysé par 20% SiO₂-TiO₂ préparé dans l'éthanol et non calciné et de 6,27 m.moles pour le système catalysé par l'oxyde préparé en absence de solvant et non calciné. Nous constatons que le catalyseur préparé dans l'éthanol est plus actif que celui préparé en absence de solvant.

Les résultats d'oxydation du cyclohexane en fonction du temps pour les catalyseurs 20% SiO₂-TiO₂ avec les trois solvants calcinés sont rassemblés sur la figure III. 21.

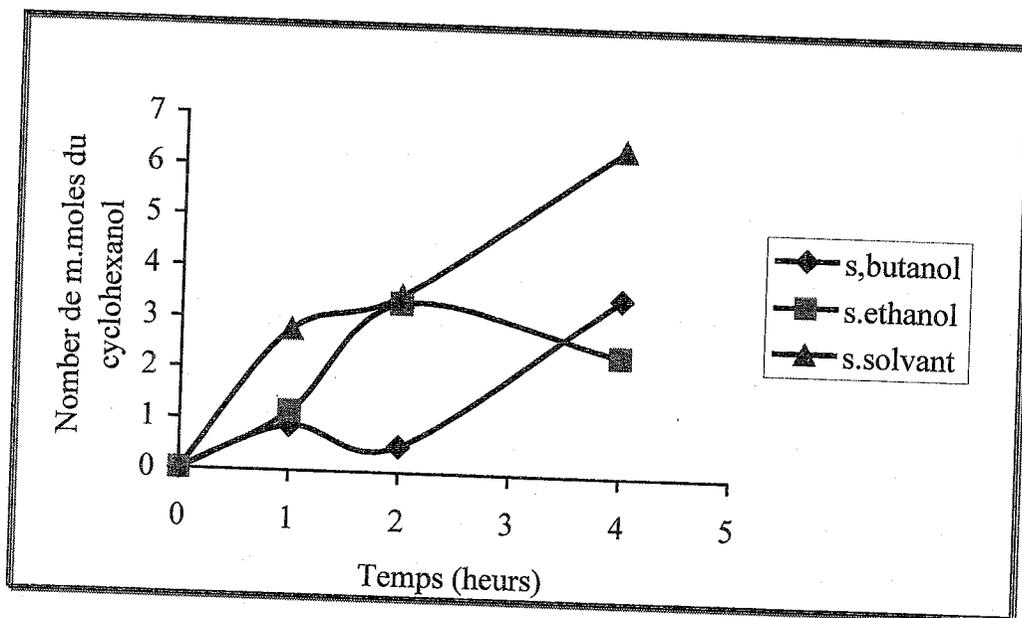


Figure III. 21: Nombre de m.moles du cyclohexanol en fonction du temps pour les catalyseurs 20% SiO₂-TiO₂ calcinés à 300 °C.

C₆H₆=296 m.mole
Catalyseur= 30 mg

C₆H₁₂O=19,21m.moles
T=70 °C

O₂= 1 cc/sec
t = 4h

Le catalyseur 20% SiO₂-TiO₂ préparé en absence de solvant et calciné, est de plus actif, la quantité du cyclohexanol produite après 4 heures de réaction est le double par rapport à 20% SiO₂-TiO₂ préparé dans le butanol, et elle est de triple par rapport 20% SiO₂-TiO₂ préparé dans l'éthanol. Pour ce dernier nous formons une quantité de 2,36 m.moles.

a) 20% NiO-TiO₂ / O₂

Les résultats d'oxydation du cyclohexane en présence des oxydes mixtes 20% NiO-TiO₂ avec les deux solvants et non calcinés sont présentés sur la figure III. 22.

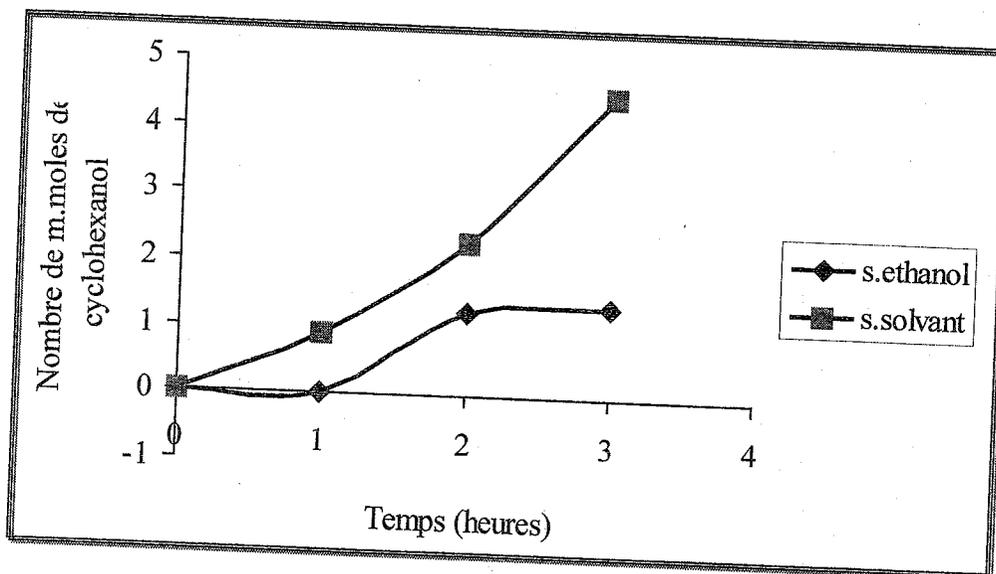


Figure III. 22 : Nombre de m.moles du cyclohexanol en fonction du temps pour les oxydes mixtes 20% NiO-TiO₂ non calcinés.

C₆H₁₂=296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

C₆H₁₂O=19,21m.moles
T=70 °C

O₂= 1 cc/sec
t = 4h

L'oxyde mixte préparé en absence de solvant non calciné présente une meilleure activité catalytique. La quantité du cyclohexanol produite après 4 heures de réaction est de 4,52 m.moles, par contre en présence d'éthanol, comme solvant, une quantité de 1,38 m.moles du cyclohexanol est formée.

Nous représentons sur la figure II.23, les résultats d'oxydation du cyclohexane en présence des catalyseurs 20% NiO-TiO₂ calcinés et avec les trois solvants étudiés.

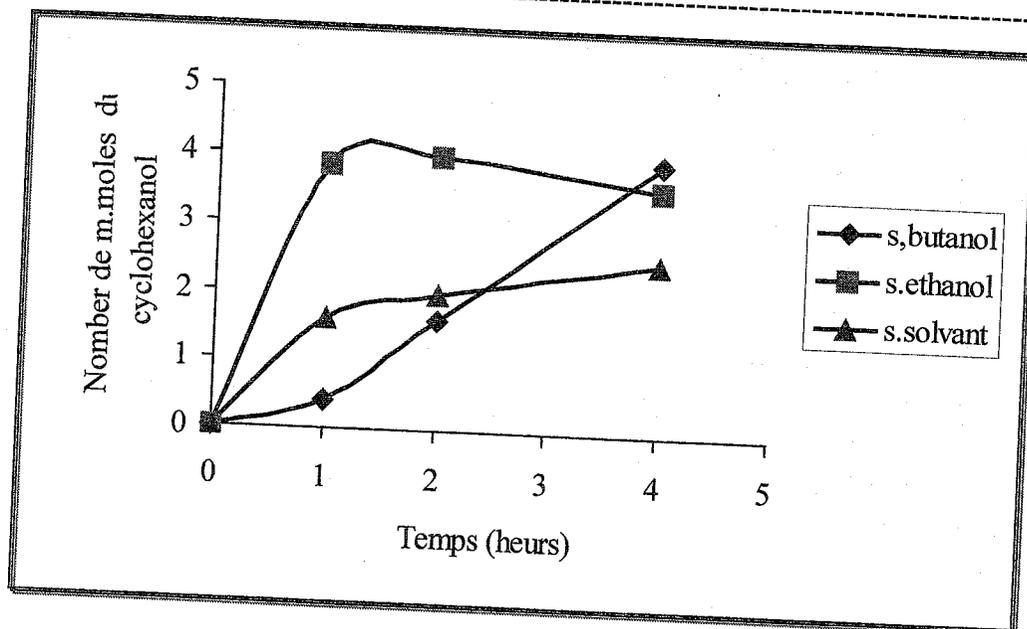


Figure III.23 : Nombre de m.moles du cyclohexanol en fonction du temps pour les oxydes mixtes de 20% NiO-TiO₂ calciné à 450 °C.

C₆H₁₂=296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

C₆H₁₂O=19,21m.moles
T=70 °C

O₂= 1 cc/sec
t = 4h

Nous remarquons que la production du cyclohexanol augmente en fonction du temps de la réaction et en fonction des solvants de préparation des oxydes mixtes. Les trois catalyseurs à peu près donne la même activités.

c) 20% MnO-TiO₂ /O₂

Les résultats d'oxydation du cyclohexane en présence des matériaux 20% MnO-TiO₂ non calcinés et avec les deux solvants sont rassemblés sur la figure III. 24.

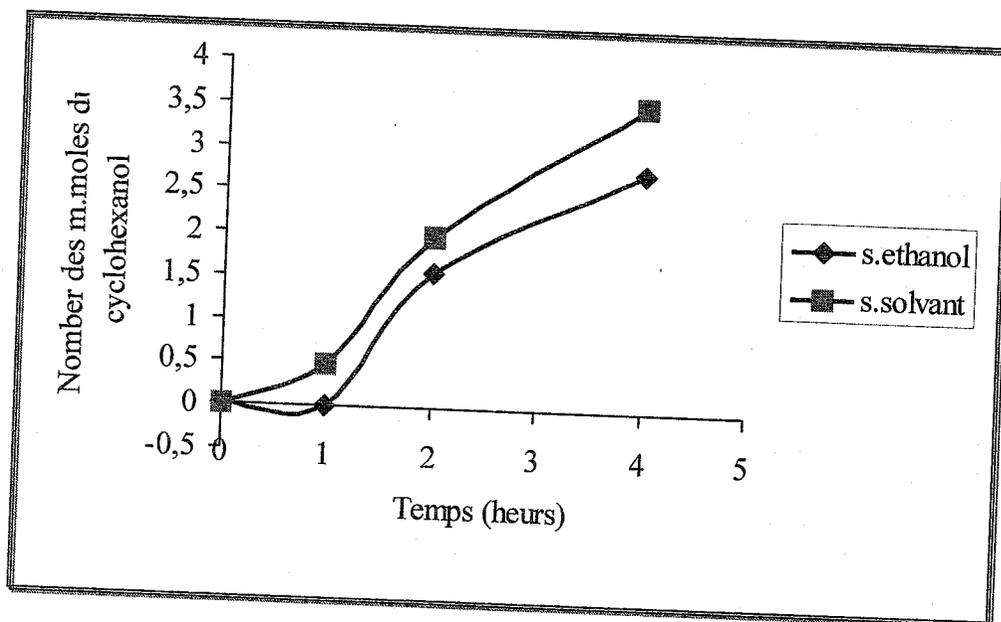


Figure III. 24: Nombre de m.moles du cyclohexanol en fonction du temps pour les catalyseurs 20% MnO-TiO₂ non calcinés.

C₆H₁₂=296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

C₆H₁₂O=19,21m.moles
T=70 °C

O₂= 1 cc/sec
t = 4h

Nous remarquons que l'oxydes mixte préparé en absence de solvant et non calciné est le plus actif par rapport à celui préparé dans l'éthanol. Il produit 3,55 m.moles de cyclohexanol.

Nous représentons sur la figure III. 25 la quantité de cyclohexanol formée en fonction du temps en présence des oxydes mixtes calcinés à 450 °C ; sans solvant, dans le butanol et dans l'éthanol.

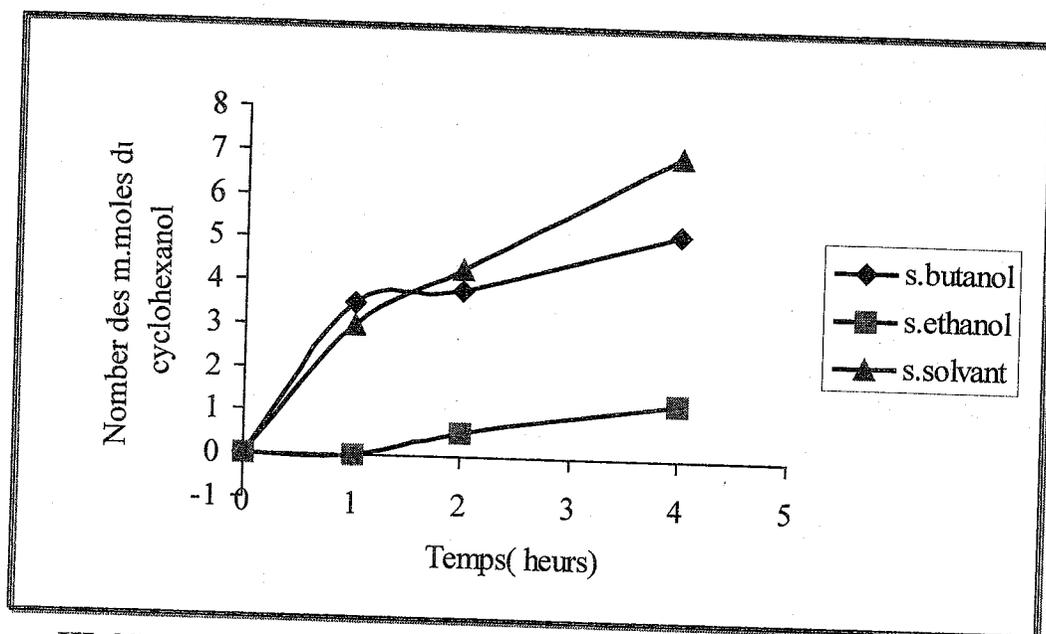


Figure III. 25: Nombre de m.moles du cyclohexanol en fonction du temps pour les oxydes mixtes de 20% MnO-TiO₂ calcinés à 450 °C.

C₆H₁₂=296 m.moles
Catalyseur= 30 mg

C₆H₁₂O=19,21m.moles
T=70 °C

O₂= 1 cc/sec
t = 4h

L'oxyde mixte préparé en absence de solvant donne une meilleure activité, avec une production de 7 m.moles du cyclohexanol après 4 heures de réaction. Six fois plus actif que celui préparé dans l'éthanol et 1,3 fois plus actif que celui préparé dans le butanol.

III.3.2.1. Etude comparative :

Nous résumons dans le tableau II.8, les résultats de la formation du cyclohexanol après 4 heures de réaction pour les catalyseurs 20% SiO₂-TiO₂, 20% MnO-TiO₂, 20% NiO-TiO₂ calcines en fonction de solvant.

Tableau III.8 : Oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire en présence des catalyseurs calcinés.

C_6H_{12} =296 m.moles

$C_6H_{12}O$ =19,21m.moles

O_2 = 1 cc/sec

Catalyseur= 30 mg

T=70 °C

t = 4 h

Catalyseurs	$C_6H_{11}OH$ formé (mmol)
20%SiO ₂ -TiO ₂ ss	3,5
20%SiO ₂ -TiO ₂ sb	2,36
20%SiO ₂ -TiO ₂ se	<u>6,43</u>
20%MnO-TiO ₂ ss	7
20%MnO-TiO ₂ sb	<u>5,19</u>
20%MnO-TiO ₂ se	1,19
20%NiO-TiO ₂ ss	2,51
20%NiO-TiO ₂ sb	3,98
20%NiO-TiO ₂ se	3,61

ss: sans solvant; sb: solvant butanol; se :solvant éthanol

Sur le tableau III.8, nous remarquons, qu'il y a seulement la formation du cyclohexanol. L'oxyde mixte MnO-TiO₂ préparé sans solvant donne la meilleure activité. Ce résultat a été observé dans le cas de l'oxydation du cyclohexane en présence de H₂O₂ comme oxydant.

Les résultats montrent aussi, que l'utilisation de l'éthanol dans la préparation des oxydes mixtes SiO₂-TiO₂ et NiO-TiO₂ augmente l'activité catalytique des ces oxydes.

A partir des résultats obtenus nous pouvons dire que la présence ou non du solvant dans la préparation des oxydes mixtes influe considérablement sur l'activité catalytique en présence soit de H₂O₂ soit de O₂ comme oxydant.

Les catalyseurs à base de TiO₂ en présence de l'oxygène moléculaire comme réactif donnent une bonne quantité de cyclohexanol (7 m.mol dans le cas de MnO-TiO₂ sans solvant) par rapport aux catalyseurs à base de Al₂O₃, un maximum de 3,71m.mol a été obtenu dans le cas de CuO- Al₂O₃. En revanche, Ces deux catalyseurs ne conduisent pas à la formation de la cyclohexanone.

IV) Caractérisation et réactivité de 20%V₂O₅-TiO₂ :

Le catalyseur 20%V₂O₅-TiO₂ a été préparé par voie sol - gel et calciné à 300°C. il a été caractérisé par DRX, MET, EDX, BET et IRTF.

IV. 1. Diffraction des Rayons X (DRX) :

L'analyse DRX du produit (figure IV.1 A) montre que notre matériau présente une structure cristalline avec l'apparition à la fois des pics caractéristiques des deux variétés de l'oxyde de titane à savoir l'anatase (a) et la rutile (b). Nous avons remarqué aussi que l'oxyde de titane seul, préparé par voie sol - gel présente la variété cristalline anatase (figure IV. 1 B). La variété anatase de l'oxyde de titane est généralement obtenu dans des conditions d'acidité moins forte et à température basse. Le titane forme l'oxyde TiO₂ de variété rutile en milieu très acide et à température élevée (400 et 1200°C) ou en présence des éléments tétravalents qui adoptent la coordinence 6 (V, Sn, Pb). Vu les conditions faibles d'acidité et de température à laquelle l'oxyde mixte 20%V₂O₅-TiO₂ a été préparé, nous pouvons dire que l'apparition de la variété rutile avec la variété anatase serait favorisée par la présence du vanadium [1]. L'analyse DRX ne donne aucun pic caractéristique de la phase V₂O₅ ou d'un autre oxyde de vanadium. L'oxyde de vanadium serait donc soit amorphe soit très bien dispersé dans la phase TiO₂.

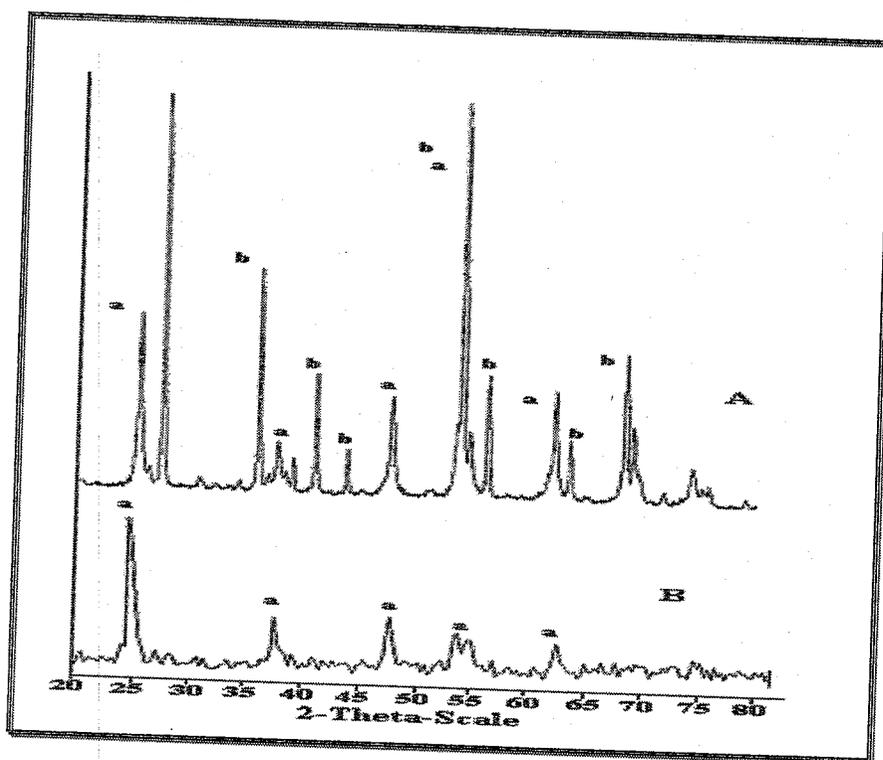


Figure IV. 1: Spectres DRX de V₂O₅-TiO₂ (A) et TiO₂ (B) calciné à 300°C en présence de O₂ pendant 6h.

IV. 2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La figure IV. 2 montre le spectre IR de V_2O_5 - TiO_2 (A) et TiO_2 (B) calciné à $300^\circ C$. Le spectre IR de notre échantillon est pratiquement identique à celui présenté par Ivanova et Harizanova [115, 111]. En effet nous trouvons pratiquement les mêmes bandes.

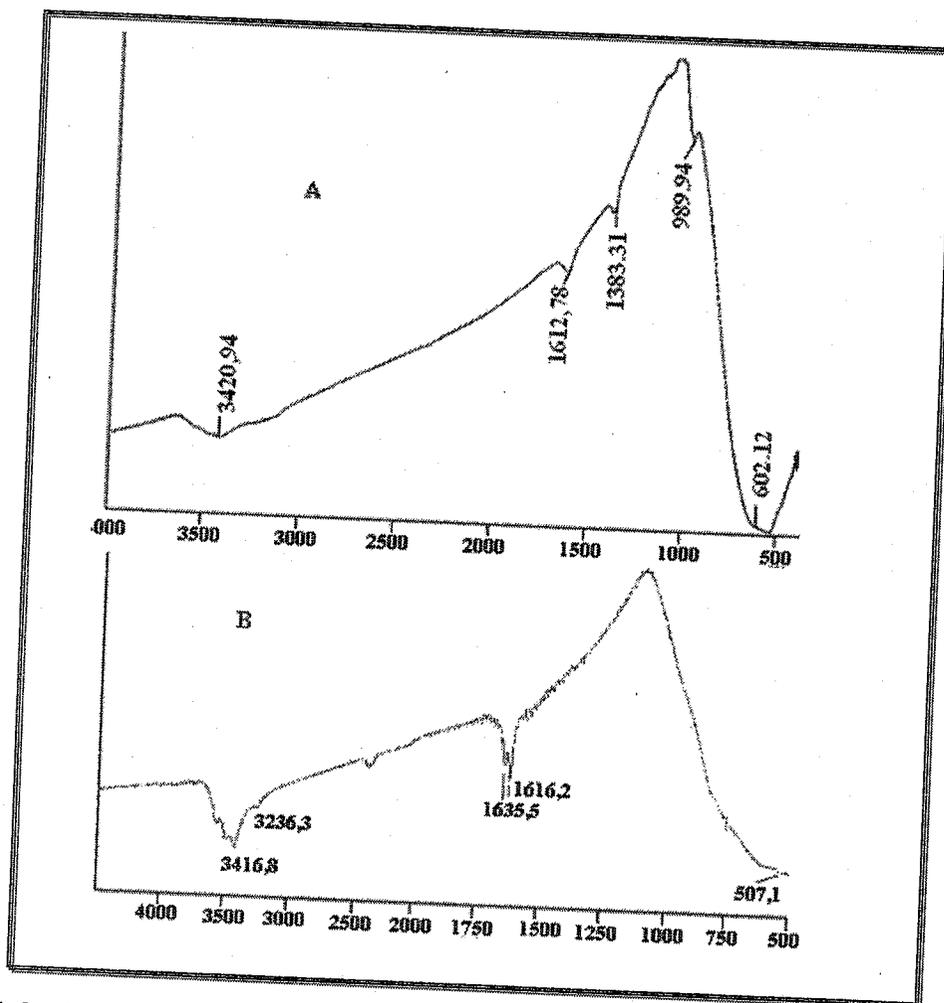


Figure IV. 2 : Spectres IR-TF de TiO_2 - V_2O_5 (A) et TiO_2 (B) calciné à $300^\circ C$ pendant 6h.

La bande large à 3420 cm^{-1} est attribuée à l'élongation du groupement OH de H_2O , il existe aussi la bande de déformation de H_2O située à $1612\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. La bande située entre $1400\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ est due au groupement CH_3 [116]. Le pic situé entre $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ est du peut être à la liaison Ti-O-C. D'autres auteurs ont attribué cette bande à la liaison V=O de l'oxyde [117], ceci à été confirmé dans le spectre IR de V_2O_5 traité à $300^\circ C$ représenté dans la figure IV. 3 où on trouve une bande à 833 cm^{-1} correspondant à la liaison O-O de H_2O_2 et une autre bande située à 1020 cm^{-1} attribuée à la liaison V=O.

Le principal pic d'absorption de TiO_2 est attribué à la liaison Ti-O qui apparaît à $510\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ dans la figure IV. 2 B et qui correspond à la phase anatase et dans la figure IV. 2 A

ce dernier apparaît aussi avec un autre pic situé vers 550 cm^{-1} correspondant à la présence de la phase rutile. Ce résultat est un support et complément de l'analyse DRX. Le pic situé à $610-600\text{ cm}^{-1}$ correspond à la bande de la liaison V-O [118].

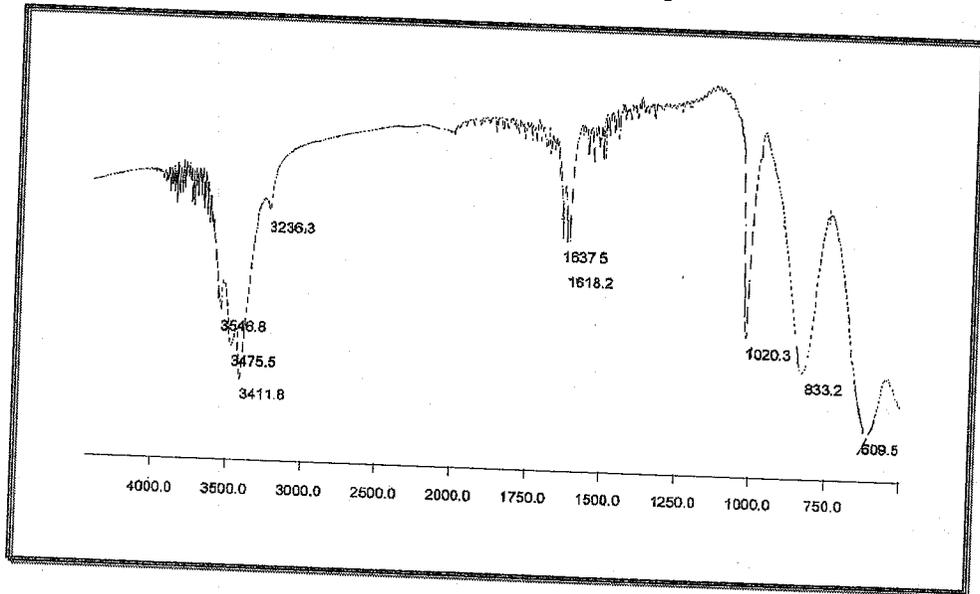


Figure IV. 3: Spectre IR-TF de V_2O_5 calciné à 300°C pendant 6h.

IV.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET) :

L'analyse par microscopie électronique montre que notre matériau présente trois types de morphologies : des petits grains agglomérés (figure IV.4), des grains moyens lisses (figure IV.4) et des grains larges lisses (figure IV.5).

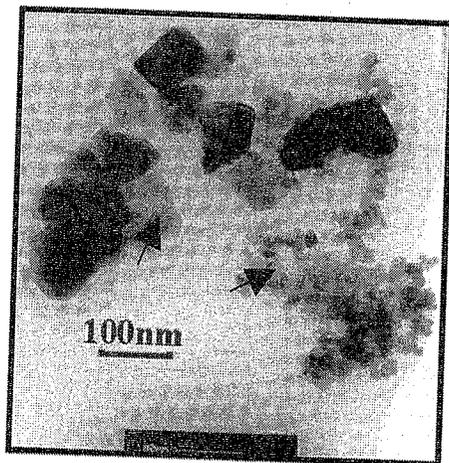


Figure IV.4

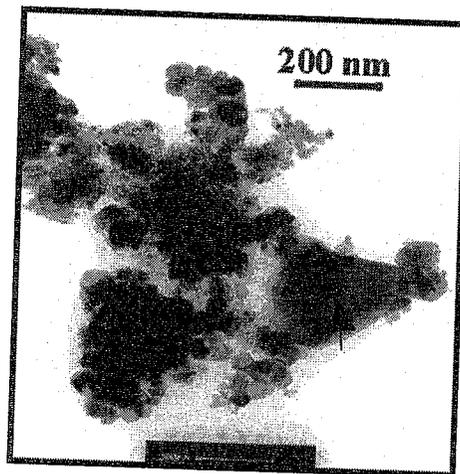


Figure IV.5

L'analyse EDX réalisée sur différentes zones de l'échantillon (figure IV.6) montre que le vanadium apparaît dans le même endroit avec le titane. La composition de titane-vanadium n'est pas constante dans l'ensemble de l'échantillon. Toute fois il est impossible de quantifier le rapport Ti/V puisque les deux métaux diffractent dans le même endroit. Nous pouvons dire que le vanadium et le titane sont répartis de façon hétérogène.

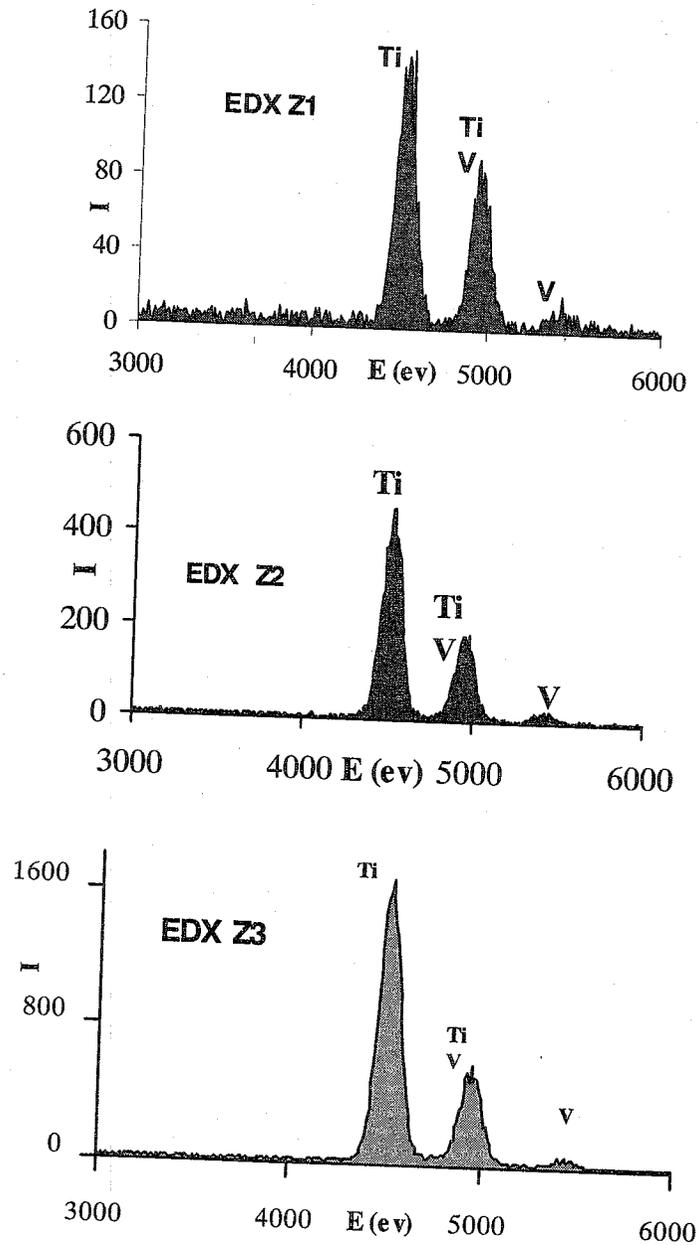


Figure IV. 6: Analyse EDX des zones différentes de l'échantillon

Nous avons aussi observé l'existence de petites particules sur l'échantillon (figure IV.4), mais l'analyse EDX réalisée sur une de ces particules (figure IV.7) montre la présence du titane uniquement (figure IV.8).



Figure IV.7

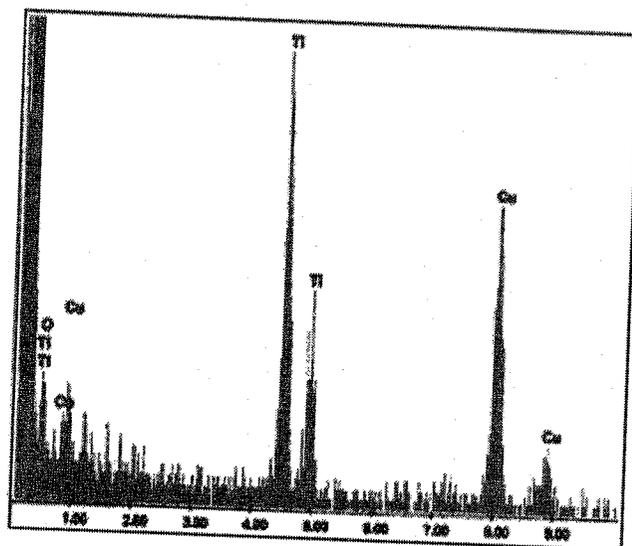


Figure IV.8

D'après les résultats présentés si devant, nous pouvons conclure que l'oxyde $20\%V_2O_5-TiO_2$ se présenterait sous forme de petites particules de TiO_2 supportées sur des grains contenant à la fois du titane et du vanadium.

D'autre part étant donné la composition massique de l'oxyde mixte (80% de titane pour 20% de vanadium) nous pouvons suggérer que les grains du "support" seraient constitués d'un oxyde mixte où l'oxyde de vanadium seraient insérés dans la maille de TiO_2 . Cette hypothèse est confortée par l'analyse DRX qui ne montre que l'oxyde de titane TiO_2 (sous deux formes anatase et rutile).

IV. 4. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T :

La surface spécifique de l'oxyde mixte $20\%V_2O_5-TiO_2$ a été mesurée par adsorption de l'azote selon la méthode BET. L'échantillon présente une surface spécifique de l'ordre de $27m^2/g$. Florentino et col. [119] ont préparé des catalyseurs V_2O_5/TiO_2 à différentes teneurs en vanadium (3%, 6% et 9%) dont les surfaces spécifiques mesurées sont 45, 70 et $87 m^2/g$ respectivement. D'autre part, Fuerte et Col [120] ont trouvé une surface spécifique de $33 m^2/g$ pour le matériau $18\% V_2O_5-TiO_2$. D'après ces résultats on prévoit qu'il existe un seuil de teneur en vanadium au-delà duquel la surface spécifique diminue

IV. 5. Test Catalytique :

Nous nous sommes proposés d'étudier l'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée catalysée par notre matériau. Pour cela nous avons étudié deux paramètres principaux à savoir le solvant et l'initiateur.

a) Dosage iodométrique :

Nous représentons les résultats du dosage iodométrique de la phase aqueuse du mélange réactionnel de l'oxydation du cyclohexane avec différents solvants et initiateurs.

1) *Solvant cyclohexane :*

pour le solvant cyclohexane (figure IV.9), nous remarquons que la décomposition de l'eau oxygénée est totale après 6 h de réaction. Nous remarquons aussi que la consommation de l'eau oxygénée dans les trois cas est la même.

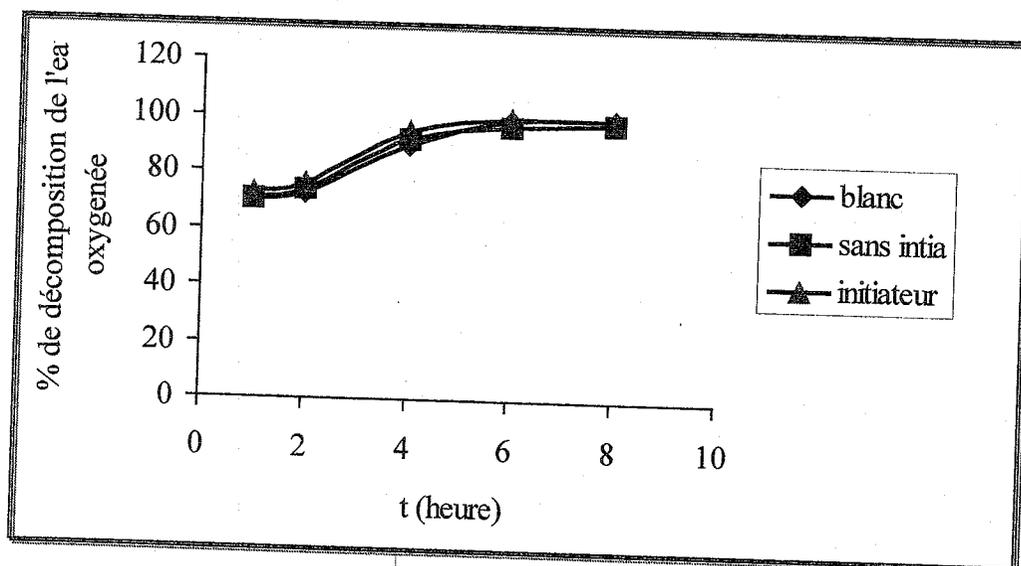


Figure IV. 9 : Pourcentage de consommation de H_2O_2 en fonction de temps avec $20\%V_2O_5-TiO_2$ calciné et avec le cyclohexane comme solvant de réaction.

$C_6H_{12}=296$ m.moles

$C_6H_{12}O=19,21$ m.moles

$H_2O_2= 66,50$ m.moles

Catalyseur= 30 mg

T=343 K

2) Solvant acétonitrile :

Pour le solvant acétonitrile (figure IV.10), nous constatons que la consommation de l'eau oxygénée est partielle dans les trois cas. La réaction à blanc présente une décomposition de l'eau oxygénée lente et la consommation de H_2O_2 après 8h de réaction est de l'ordre de 30%.

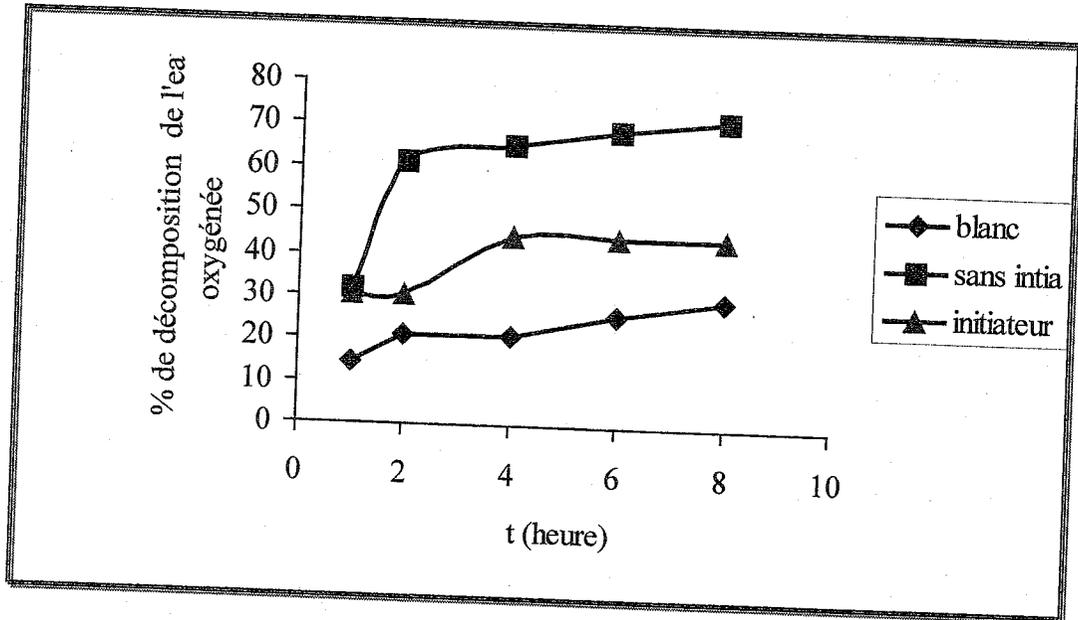


Figure IV. 10 : Pourcentage de consommation de H_2O_2 en fonction de temps avec $20\%V_2O_5-TiO_2$ calciné et avec acétonitrile comme solvant de réaction.

$C_6H_{12} = 296$ m.moles

initiateur = 19,21m.moles

$H_2O_2 = 66,50$ m.moles

Catalyseur = 30 mg

T = 343 K

3) Solvant méthanol :

Nous constatons que pour le solvant méthanol (figure IV.11), que la décomposition de l'eau oxygénée est partielle. Pour la réaction à blanc la décomposition est lente. Les deux réactions avec l'initiateur et sans l'initiateur sont les mêmes.

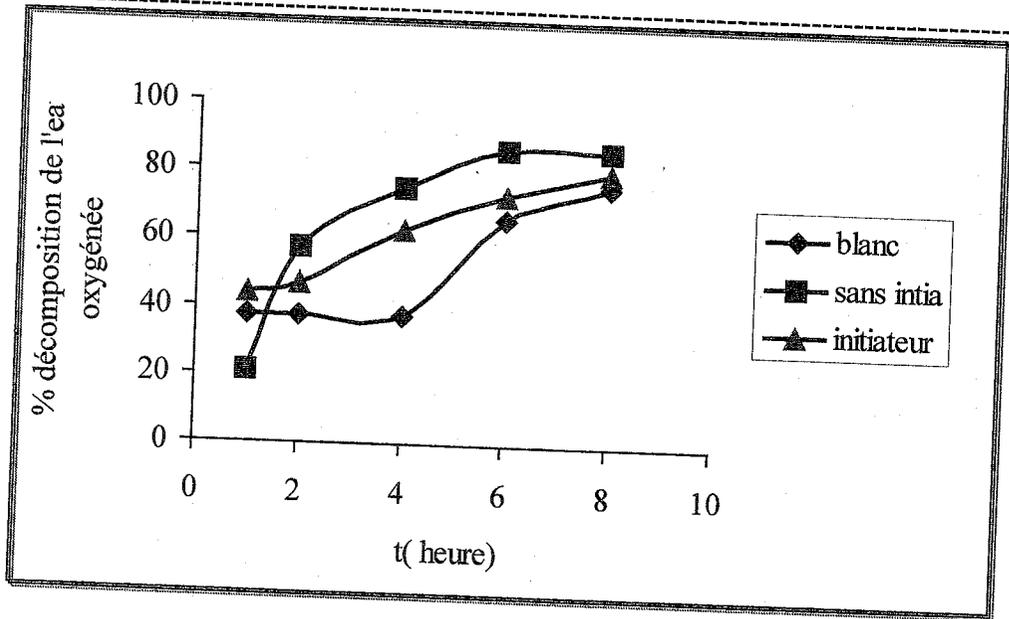


Figure IV.11 : Pourcentage de consommation de H_2O_2 en fonction de temps avec 20% V_2O_5 - TiO_2 calciné et le méthanol comme solvant.

$C_6H_{12} = 296$ m.moles

initiateur = 19,21m.moles

$H_2O_2 = 66,50$ m.moles

Catalyseur = 30 mg

T = 343 K

4) *Solvant acide acétique :*

En utilisant l'acide acétique comme solvant (figure IV.12), nous remarquons qu'après 1 heure de réaction l'eau oxygénée est consommée totalement pour les trois cas.

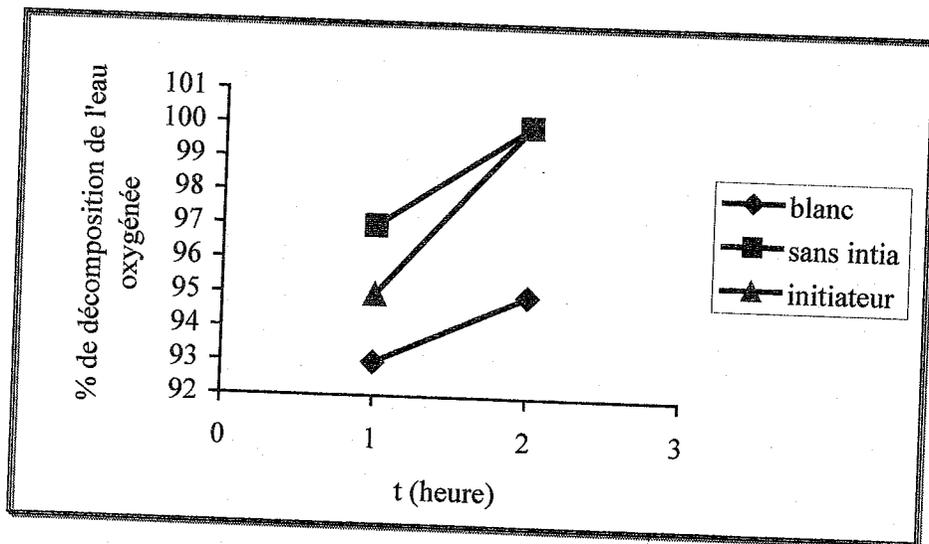


Figure IV.12: Pourcentage de consommation de H_2O_2 en fonction de temps avec 20% V_2O_5 - TiO_2 calciné et acide acétique comme solvant.

$C_6H_{12} = 296$ m.moles

initiateur = 19,21m.moles

$H_2O_2 = 66,50$ m.moles

Catalyseur = 30 mg

T = 343 K

5) Solvant acétone :

Nous constatons dans le cas de l'acétone comme solvant (figure IV.13), que la décomposition de l'eau oxygénée est partielle dans les trois cas. La réaction à blanc présente une consommation de l'eau oxygénée lente. La consommation de H_2O_2 après 8 h de réaction est de l'ordre de 55%. La décomposition de H_2O_2 dans la réaction avec initiateur est plus rapide que celle de la réaction effectuée sans initiateur.

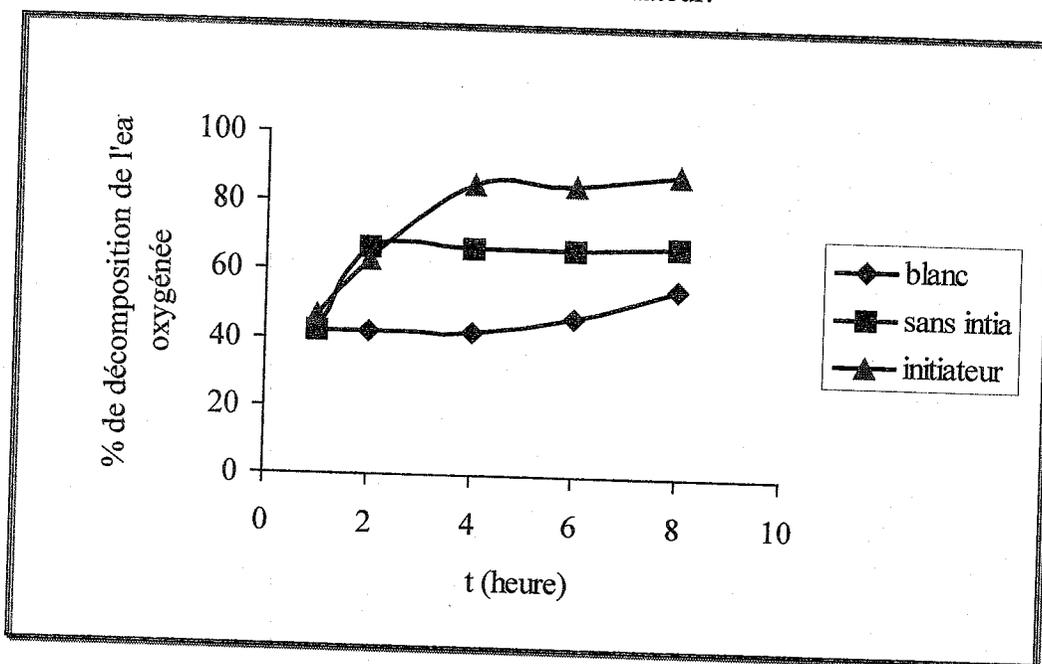


Figure IV. 3: Pourcentage de consommation de H_2O_2 en fonction de temps avec 20% V_2O_5 - TiO_2 calciné et l'acétone comme solvant.

C_6H_{12} = 296 m.moles

initiateur = 19,21 m.moles

H_2O_2 = 66,50 m.moles

Catalyseur = 30 mg

T = 343 K

b) Analyse par chromatographie en phase gaz (CPG). :

Nous nous sommes proposés d'étudier l'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée catalysée par notre matériau. Pour cela nous avons étudié deux paramètres principaux à savoir le solvant et l'initiateur.

Nous avons utilisé dans un premier temps le cyclohexane comme réactif et solvant. Aucune conversion n'a été trouvée pour la réaction à blanc (sans catalyseur ni initiateur), de même qu'en présence de catalyseur et en absence d'initiateur. Lors de l'ajout du cyclohexanol comme initiateur nous avons remarqué la présence de traces de cyclohexanone. Ce dernier provient sûrement de l'oxydation du cyclohexanol comme l'a signalé Schuchardt et Col. [76]. La conversion est toujours nulle en utilisant, l'acétone, l'acétaldéhyde ou la cyclohexanone comme initiateur.

2.1 Effet de solvant

Nous avons voulu voir l'effet de solvant sur notre réaction. Nous avons commencé par faire des tests à blanc (sans catalyseur ni initiateur) et nous avons changé le solvant. Aucune conversion n'a été signalée pour le méthanol et l'acétonitrile, alors qu'une conversion de 0,13 % est trouvée pour l'acétone. Des traces de cyclohexanol et cyclohexanone ont été remarquées.

En présence du catalyseur et sans initiateur les résultats de notre transformation sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en absence d'initiateur

Solvant	Cyclohexanol (m.mol)	Cyclohexanone (m.mol)	Conversion (%)
Acétone	0,36	0,47	1,28
Méthanol	0,15	0,48	0,98
Acétonitrile	1,48	1,65	4,84

La présence d'un solvant polaire rend le catalyseur actif. Il est supposé que le déplacement des produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur par les solvants polaires est important [75].

Dans le cas de l'acétone, la conversion est due au fait que l'acétone peut réagir avec les hydroperoxydes pour former le diméthyl dioxyrane (DMDO) qui est un oxydant fort pour les composés organiques [121]. Un effet similaire a été observé pour l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence de TS-1 [86].

Nous remarquons que quel que soit le solvant, le rapport one/ol est toujours supérieur à 1.

2.2 Influence de l'initiateur

Nous avons voulu voir l'effet de l'initiateur sur l'évolution de notre système. Pour cela, nous avons varié ce dernier en fonction du solvant étudié.

Les résultats de la réaction de l'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée dans différents solvants et en présence de notre matériau sont rassemblés dans les tableaux (IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5).

Tableau IV. 2 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de différents initiateurs et avec l'acétone comme solvant

Initiateur	Cyclohexanol (m.mol)	Cyclohexanone (m.mol)	Conversion (%)
Sans	0,36	0,47	1,28
Cyclohexanol	0,42	0,56	1,51
Cyclohexanone	0,05	0,00	0,07
Acétaldéhyde	1,05	1,32	3,66

Nous remarquons que l'ajout du cyclohexanol au mélange réactionnel fait augmenter légèrement la conversion. Alors que la cyclohexanone réduit fortement l'activité du catalyseur, ce résultat est déjà signalé par d'autres auteurs [76, 74]. L'acétaldéhyde est le meilleur initiateur lorsque l'acétone est utilisée comme solvant. Le rapport one/ol est généralement supérieur à 1.

Tableau IV.3 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de différents initiateurs et avec le méthanol comme solvant

Initiateur	Cyclohexanol (m.mol)	Cyclohexanone (m.mol)	Conversion (%)
Sans	1,15	0,48	0,98
Cyclohexanol	0,27	1,88	3,32
Cyclohexanone	0,43	0,00	0,66
Acétone	0,00	0,08	0,12
Acétaldéhyde	0,43	0,32	1,16

Nous remarquons que le cyclohexanol est le meilleur initiateur; la conversion augmente 3 fois plus. Alors qu'avec l'acétaldéhyde, la conversion augmente légèrement. L'utilisation de l'acétone diminue la conversion. Sakhtivel et col. [66] signalent que l'utilisation des cétones symétriques telles que l'acétone et la cyclohexanone réduit la conversion.

Dans le cas du cyclohexanol comme initiateur, on obtient une bonne sélectivité par rapport à la cyclohexanone (87,44%). Ceci confirme que le cyclohexanol est plus facilement

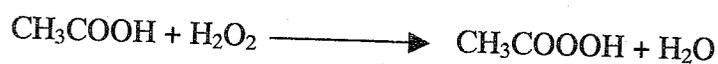
oxydé que le cyclohexane et donc la cyclohexanone provient de l'oxydation de l'alcool [76, 74].

Tableau IV.4 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de différents initiateurs et avec l'acétonitrile comme solvant

Initiateur	Cyclohexanol (m.mol)	Cyclohexanone (m.mol)	Conversion (%)
Sans	1,48	1,65	4,84
Cyclohexanol	0,37	0,55	1,42
Cyclohexanone	0,05	0,00	0,07
Acétone	0,07	0,04	0,17
Acétaldéhyde	0,34	0,50	1,30

Nous remarquons que l'activité catalytique diminue quel que soit l'initiateur utilisé. La diminution de la conversion en présence de l'acétaldéhyde peut être attribuée à une oxydation possible de l'aldéhyde aux acides correspondants [66].

En utilisant l'acide acétique comme solvant nous remarquons pour la réaction à blanc (sans catalyseur ni initiateur) une décomposition totale de l'eau oxygénée après 1 h de réaction et à 70°C. La conversion est de 3,79 % après 1 h. L'acide acétique réagit avec H₂O₂ conduisant à la formation de l'acide peroxyacétique [66].



L'activité peut être attribuée à la stabilisation de H₂O₂ sous forme des espèces acide peroxyacétique [66].

Tableau IV.5 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de différents initiateurs et avec l'acide acétique comme solvant

Initiateur	Cyclohexanol (m.mol)	Cyclohexanone (m.mol)	Conversion (%)
Sans	1,50	1,18	4,14
Cyclohexanol	0,00	1,48	2,28
Cyclohexanone	1,22	0,00	1,89
Acétone	3,75	1,18	7,61
Acétaldéhyde	2,11	2,36	6,90

Nous remarquons que l'acétone et l'acétaldéhyde donnent les meilleures conversions.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est de préparer quelques oxydes mixtes 20%MnO-TiO₂, 20%NiO-TiO₂, 20%SiO₂-TiO₂, 20%V₂O₅-TiO₂, de les caractériser et d'étudier leurs réactivités dans l'oxydation de cyclohexane par l'eau oxygénée ou l'oxygène moléculaire.

Les catalyseurs 20%MnO-TiO₂, 20%NiO-TiO₂, 20%SiO₂-TiO₂, ont été préparés par voie Sol-Gel sans solvant, et avec le butanol ou l'éthanol comme des solvants de préparation.

Les catalyseurs 20%SiO₂-TiO₂ avec différents solvants et calcinés à 300 °C sont analysés par IR-TF. Les résultats de IR-TF ont montré, pour le catalyseur 20%SiO₂-TiO₂ préparé dans le butanol et calciné, la disparition de la bande des groupes silanol (Si-OH). Par contre pour les catalyseurs préparés dans l'éthanol ou sans solvant de préparation, nous remarquons l'apparition des groupes silanol. L'analyse DRX a montré que les oxydes mixtes préparés dans le butanol et l'éthanol donnent la phase cristalline anatase de TiO₂ et la phase amorphe de SiO₂. La cristallinité devient très claire dans le cas du butanol. Le catalyseur 20%SiO₂-TiO₂ donne une phase amorphe.

Les résultats de IR-TF ont montré que les trois catalyseurs de 20%NiO-TiO₂ calcinés à 450 °C sont identiques quel que soit le solvant de préparation. Les résultats des analyses DRX montrent que 20%NiO-TiO₂ préparé en absence de solvant présente les deux phases de TiO₂ anatase et rutile et l'absence des pics caractéristiques de NiO. Le 20%NiO-TiO₂ préparé dans le butanol présente une phase de TiO₂ anatase et une phase de NiO. L'oxyde mixte 20%NiO-TiO₂ préparé dans l'éthanol donne la phase anatase.

Les oxydes mixtes 20%MnO-TiO₂ préparés avec différents solvants et calcinés à 450 °C sont caractérisés par FT-IR ; nous observons les même bandes de vibration quel que soit le solvant de préparation. Les analyses par DRX montrent que l'oxyde mixte 20%MnO-TiO₂ préparé en absence de solvant présente la phase anatase avec l'absence des phases de MnTiO₃ et de MnTiO₄. Par contre, pour les oxydes mixtes 20%MnO-TiO₂ préparés dans le butanol ou dans l'éthanol, nous observons la présence de la phase anatase et d'une phase MnO_x.

La réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par nos matériaux est une réaction hétérogène en utilisant H_2O_2 ou O_2 comme oxydants. La réaction est suivie par un dosage iodométrique de la phase aqueuse et la phase organique est analysée par chromatographie en phase gaz pour suivre la formation du cyclohexanol et de la cyclohexanone.

Les catalyseurs $20\%\text{MnO}-\text{TiO}_2$ donnent une faible activité. Par contre, les catalyseurs $20\%\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ donnent des meilleures activités. Tous les catalyseurs à base de Mn, Si et Ni sont sélectifs en cyclohexanol en présence de l'eau oxygénée comme oxydant. Ils sont aussi actifs en présence d'oxygène moléculaire mais ils ne présentent aucune sélectivité en cyclohexanone.

Le catalyseur $20\%\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ a été préparé par voie sol - gel et calciné à 300°C . Les analyses par DRX, MET, EDX et IRTF montrent que notre matériau présente une structure cristalline avec la présence à la fois des deux variétés rutil et anatase de TiO_2 et que les particules de vanadium sont réparties de façon hétérogène. L'analyse B.E.T. montre que notre oxyde présente une faible surface de l'ordre de $27\text{ m}^2/\text{g}$.

L'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de $20\%\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ montre une faible conversion. L'utilisation de l'acide acétique comme solvant et l'acétone comme initiateur présente une conversion de l'ordre de 8 % et une sélectivité en cyclohexanol de l'ordre de 76 %.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] J. P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, InterEditions / CNRS, (1994)
- [2] Ricardo Goms, Maria E. Manriquez, Tessa Lopez, Xi Bokhimi, Patricia Quintana, Daniel H. Aguilar. *Cog. Brasilia de catalyse*, 24-25.
- [3] Greco précurseur moléculaire de matériaux inorganique 93, 2, Lagrande motte 2-6 oct. 1989.
- [4] Kwang-Lung Lin, Tai-Horng Lin, *Materials Science and Engineering: A*, 111, (1989) 211
- [5] D.C. Bradley, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1317.
- [6] Navio et col, *J. Photochimie. photobiol. A : Chem.*, 110, (1997), 229.
- [7] R. A. Shedon, I. W. C. E. Arends, H. E. B. Lemppers, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, (1998), 1724.
- [8] M G. Clerici, *Appl. Cata.* 68, (1991), 249.
- [9] I. Hammoumraoui, Mémoire de Magister, Tlemcen. 1998.
- [10] S. El. Korso, Mémoire de Magister, Tlemcen. 2002
- [11] R. Soulimane, Mémoire de Magister, Tlemcen. 2002
- [12] Y. N. Tchenar, Mémoire de Magister, Tlemcen. 2004
- [13] Ebelmen, *Annales de Chimie et de Physique*, 57 (1846), 319.
- [14] W. Geffeken et E Berger In; (1939).
- [15] H. Schroeder, *Phys. thin Films*, 5 (1969), 87-141.
- [16] L. Levene et Thomas IM In, (1972).
- [17] H. Dislich, *Angewandte Chemie* 10 (1971), 363-370
- [18] J. P. Boilot, F. Chaput, L. Malien, A. Brun et Y. Lévy, *J. P. Galaup Image de la Physique*, 44, (1998).
- [19] B. Danacq, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, Y. Lévy, V. Alain, L. Ventelon et M. Blanchard-Desle, *Optical Materials*, 9, (1998), 265.
- [20] D. Bwofe, J. C. Live, K. E. Paul, M. L. Chabinyc et G. M. Whitesides. *Appl. Physique. Let.* 80, (2002), 12, 2222.
- [21] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng et S. Dong. *Analytica chimica Acta*, 388, (1999), 71.
- [22] K. D. Keefer, in : *Silicon Based polymer Science : A Comprehensive Resource*; eds. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser. N° 224, (American Chemical Society: Washington, DC, (1990), 227-240.
- [23] A. C. Pierre, « Introduction au Procédés Sol-Gel », Eddition Septima, Paris (1992).

- [24] J. Livage, *cata.today*, 41, (1998), 3.
- [25] "Metal alkoxides", D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et D. P. Gaun, Academic press, London (1978).
- [26] R. C. Mehrotra, *J of non-cristalline solid* 100, (1998), 1.
- [27] D. C. Bradley, *Nature*, 182, (1958), 1211.
- [28] I. Kcesmann et Z. Anorg, *Ally. Chem.* 346, (1966), 30.
- [29] C. L. Rollinson, *Chemistry of the coordination Compound*, Am. Chem. Soc. Master Ser. Bailar Edd, New York, 131, (1956), 227.
- [30] M. Eigen, *Pure and appl. Chem*, 6, (1982), 97.
- [31] H. Kruger, *Chem. Soc. Rev.* 11, (1982), 227.
- [32] C. L. Rollinson, *Chemistry of the coordination Compound*, Am. Chem. Soc. Master Ser. Bailar Edd, New York, 131, (1956), 448.
- [33] D. L. Kepert, J. M. Kyle. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans II*, (1978), 133.
- [34] M. Bathat. *These de Doctorat*, Lyon (Fance), (1992).
- [35] T. Gacoin, L. Malier et J. P. Boilot, *J. Master. Chem*, 7, (1997), 859.
- [36] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, *J. of Non-cristalline solids*, 100, (1988), 65.
- [37] J. Livage, M. Henry, C.sanchez, *Prog. Solid. St. Chem.* 18,(1988), 259-314.
- [38] D.Gllagher et T. A. Ring, *Sol-Gel processing of ceramic films*, *chimia*, 43, (1989), 298.
- [39] J. Zarzycki in *ultrastructure Processing of advanced Materials*. (Eds: D. R. Uhmman, D. R. Ulrich), Wiley, Newyork, (1992), 135-148
- [40] E. J. A. Pope et J. D. Machenzie, *J of non-cristalline solid*, 87, (1986), 185.
- [41] C. J. Briker, G. W. Scherrer „*Sol-Gel science, the Physic and Chemistry of Sol-Gel processing Academic Press*”, (1990).
- [42] S. S. Kistler, *Nature*, 127, (1931), 741.
- [43] S. S. Kistler, *J. Phys.Chem*, 36, (1932), 56.
- [44] A. F. Popa, *thèse doctorat*, Université de Poitiers (France), (2002).
- [45] R. Hutler, T. Mallat et A. Baiker, *J. Cata.* 153, (1995), 177
- [46] M. Dusi, C. A. Müller, T. Mallat et A. Baiker, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* 197, (1994).
- [47] D. C. M. Duboit, M. Schneider et A. Baiker. *J. Cata.* 153, (1995), 165.
- [48] E. I. Ko, « Sol-Gel process », *Hand book of Heterogeneous Catalysis*, Edd Wiley-VCH, Tome 1,(2000), 86-93.

- [49] I. L. Rassmussen, *J. phys. appl, Colloque C4*, (1989), 221.
- [50] G. A. Sprehn, L. W. Hrubesh, J.F. Poco et P. H. Sandler, brevet US 5684907, (1997).
- [51] J. Fricke, „ Aeorgel, Springer Proceeding in physics“, J. Fricke (Edd), Heidelberg, Vol 6, (1997), 2.
- [52] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci*, 24, (1989), 3221.
- [53] S. T. Teichner, M. Khalfallah, D. Bianchi et J. L. Gass, „Sol-Gel Processing and Application“, Plenum, New york. (1994), 323.
- [54] M. S. Ahmed, Y. Attia, , *J of non-cristalline solid*, 186, (1995), 402.
- [55] R. Tleimat-Manzalji, T. Manzalji, G. M. Pajonk, *J of non-cristalline solid*, 147, 148, (1992), 744-747.
- [56] J. G. Weissman, E. I. Ko, S. Kayatal, *Appl. Cata.* 94, (1993), 45-59.
- [57] B. E. Handy, M. Maciejewski et A. Baiker, *J. Catal.* 134, (1992), 75-86.
- [58] R.Q. Long, R.T. Yang, *J. of. Catal.* 207, (2002), 158-165.
- [59] S. M. Maurer, E. I. Ko, *Catal. Lett.* 12, (1992), 231-238.
- [60] S. Klein, S. Thoribert, W. F. Maier, *J. of. Catal.* 163, (1996), 476-488.
- [61] R. S. da Cruz, M. M Dauch, U. Schuchardt, R. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, (2000), 1037.
- [62] Ingold K. U. *Aldrichimica Acta.* 22, (1989), 69.
- [63] U. Schuchardt, W.A. Carvalho, E.V. Spinacé, *Synlett.* 10, (1993) 713 .
- [64] W. L. Faith, D. P. Keyes et R. L. Clark, « Industrial Chemicals » 2rd Edd Wiley, New york 1957.
- [65] M. T. Musser, in “Encyclopedia of industrial chemistry”, (w. Gerhartz, Edd). VCH Weinheim, (1987), 217.
- [66] A. Sakthivel et P. Selvan, *J. Catal.* 211, (2002), 134-143.
- [67] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. Da Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, et E.L. Pieres, *Appl. Catal. A: General.* 211, (2001), 1.
- [68] J. O. Edwards, R. Curci, in: G. Strukul (Edd.), *Cataytic Oxidation with Hydrogen Peroxide As Oxydant*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [69] I. I. Moiseev, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 127, (1997), 1.
- [70] Oei-Suk park, Sang-Sung Nam, Scong-Bo Kim, Kyu-Wan Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 20 N° 1, (1999), 49.
- [71] R. Gomez, R. D. Gonzalez et T. Lopez. *Catal. Today.* 35, (1997), 293.
- [72] J. M. Rodriguz-Isquierdo et M. A. Cauqui. *J. Non-Cryst. solids.* 147, (1992),

724.

- [73] A. Baiker. *Stud. Surf. Sci. Cata.* 101, (1996), 51.
- [74] S. Rosenira da Cruz, M. Juliana de S. E. Silva, Ulrich Arnold, S. Mauricio. Sercheli et Ulf schuchardt. *J. Barz. Chem. Soc.*, 13, (2002), 170-176.
- [75] E. L. Pire, U. Arnold, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal A : Chemical.* 169, (2001), 157-161.
- [76] R. S. da Cruz, J. M. de S. e Silva, U. Arnold, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal A : Chemical.*, 171, (2000), 251-257.
- [77] R. Hutter, T. Mallat et A. Baiker. *J. Catal.*, 153, (1995), 177.
- [78] W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruysse et P. A. Jacobs. *Angew. Chem. Int. Edd. Engl.* 35, (1996), 180.
- [79] R. Neumann et M. Levin-Elad. *Appl. Catal. A : Gen.* 122, (1995), 85.
- [80] M. Rogovin et R. Neumann. *J. Mol. Catal. A : Chem.* 138, (1999), 315.
- [81] S. Keilen, J.A. Martens, R. Parton, K. Vercruysse, P.A. Jacobs, W.F. Maier, *Catal. Lett.* 38, (1996), 209.
- [82] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. Catal.* 163, (1996), 476.
- [83] W.A. Carvalho, M. Wallu, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 144, (1999), 91.
- [84] G.B. Chul'pin, G. Suss-Fink, J.R.L. Smith, , *Tetrahedron* 55, (1999), 5354 .
- [85] G.B. Shulo pin, G.V. Nizova, Y.N. Kozlov, *New J. Chem.* 20, (1996), 1243.
- [86] E. Vpinacé, H. O. Pastor, U. Schuchardt, *J. Catal.* 157, (1995), 631.
- [87] Natasha Grootboom et Tebello Nykong. *J. of Molecular. Catal. A: Chem.* 179, (2002), 113-123.
- [88] E. L. Pires, J. C. Magalhães, U. Schuchardt, *Appl. Catal A: General.* 203, (2000), 1037.
- [89] J.E. Gallot, H. Fu, M. P. KApoor et S. Kaliaguine. *J. Catal.* 161, (1996), 798-809.
- [90] K. W. Gun, K. W. Lee. *Appl. Catal. A: Gen.* 96, (1993), 269.
- [91] P.A. Ganeshpure, G.L. Tembe, S. Satish, *Tetrahedron Lett.* 36, (1995), 8861.
- [92] Associação Brasileira da Indústria Química, Anuário da Indústria Química Brasileira ABIQUIM, São Paulo, 2000.
- [93] W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* 18, (1997), 408.
- [94] K. J. Bulkus, M. Eissia, R. Lavordo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94, (1995), 713.
- [95] R. Raja, P. Ratanaamy, *Catal. Lett.* 48, (1997), 1.

- [96] R. A. Leisinge, J. Kim, M. A. Perz, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, (1993), 9524.
- [97] W.A. Lee, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, (1985), 513.
- [98] Ulf schuchardt, Ricardo Pereira, Mauricio Rufo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **135**, (1998), 257-262.
- [99] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2nd Edition, VCH Press, Weinheim, 1993.
- [100] A. Maldotti, A. Molinari, P. Bergamini, R. Amadelli, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **113**, (1996), 147.
- [101] S. T. Murahashi, Y. Oda et T. NAOta. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 791.
- [102] P. Madhudsudhan Rao, B. Viswanathan et R. P. Viswanathan. *J. Mater. Sci*, **30**, (1995), 4980.
- [103] V. Kesavan, D. Dhar, Y. Kolytyn, N. Perkas, O. Palchik, A. Gedanken, S. Chandraekarane. *J. India. Inst. Sci.* **82**, (2001), 113-120.
- [104] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, (2000), 887.
- [105] O. Harizonov, T. Ivanova, A. Harizonova, *Mater. Lett*, **49**, (2001), 165-171.
- [106] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press, Boston, Ma, (1990).
- [107] M. F. Best, R. A. Condrate, *J. Mater. Scie. Lett*, **4**, (1985), p 994.
- [108] M. Andrianainarivelo, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater Chem*, **6**, (1996), p1665.
- [109] David M. Pickup, Gavin Mountjoy, Graham W. wallidge, Ruth Anderson, Jacqi M. Cole, Robert J. Newport and mark E. Smith, *J. Mater. Chem.* **9**, (1999), 1299-1305.
- [110] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier, *J. Power source*, **35**, (1991), p279.
- [111] T. Ivanova, A. Harizonova, *Solid State Ionics*, **138**, (2001), 227-232.
- [112] M. H. Zahedi-Naiki, M. P. Kappor, S. Kaliaguine, *J. Catal.* **177**, (1998), 231.
- [113] R. Bachir, I. Hammo-mraoui, A. Choukco-Braham, *J. Soc. Alger. Chim.* **12(2)**, (2002), 179-187.
- [114] M. Brookharta et L. H. Green Malcolm, *J. Organomet. Chem.*, **250**, (1983), 395
- [115] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev *Materials Letters*. **55**, (2002), 327.
- [116] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*. **89**, (1987) 206.
- [117] Y. M. Li, T. Kudo, *Sol. Energy Mater. Sol Cells*. **39**, (1995), 179.
- [118] O. Harizanov, A. Harizanova, T. Ivanova *Solid State Ionics* **128** (2000) 185.
- [119] C. R. Rodella, L. A. O. Nunes, S. P. M. Saeki, P. M. Pailha, A. O. Florentino, *Quim.*

Nova, Vol 25 N° 2, (2002).

- [120] A.Fuerte, M.D.Hernández-Alonso, A.J.Maira, A.Martínez-Arias, M.Fernández-García, J.C.Conesa, J.Soria, Chem. Commun (2001) 2718
- [121] S. E. Kelly, in B. M. Trost (Ed). Comprehensive organic Synthesis. Pergamon Press, Oxford (1993) 834.

