

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie physique organique

**ARGILE INTERCALEE ET / OU ECHANGEE AU FER
APPLICATION DANS UNE REACTION D'OXYDATION
D'ALCOOL EN PRESENCE DE TBHP**

Présenté par

M^r AÏSSIOU Madjid

Devant le jury composé de :

Mme. Y. DAGHBOUCHE	Maître de Conférences, U. de Blida	Présidente
Mr. Y. FOUJIL. CHERIF	Maître de Conférences, U STHB	Examineur
Mme. N. SALHI	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur
Mme. O. MOHAMMEDI	Maître de Conférences, U. de Blida	Rapporteur

Blida, juin 2007

الملخص

استعملت تربة غضارية جزائرية بعد تنقيتها في تحضير وسائط تتركب من الحديد ، الألمنيوم و من امزجة من المعدنين بمختلف النسب و تمتاز بنشاط حفزي جيد.

تم التحضير بتغيير الغضار النقي بواسطة الشوارد متعددة الذرات للحديد، الألمنيوم و لمزيج الشاردتين بنسب الحديد/الألمنيوم مختلفة. تعامل الأجسام الصلبة الناتجة بالحرارة حتى الدرجة 300 °م و هذا من اجل الحصول علي غضار معدد باكاسيد الحديد و/ او الألمنيوم.

تم تشخيص هذه الأجسام الغضارية بواسطة التحاليل الفيزيائية منها انحراف الأشعة السينية، امتصاص الأشعة تحت الحمراء و امتزاز النيتروجين المميع.

نتائج هذه التحاليل بينت أن الأجسام الصلبة المستحضرة تقدم قدرات حفزية جيدة:

- قيم المسافة البينة تتراوح بين 14 و 19 أ .
 - قيم المساحة مرتفعة ، من الرتبة 150 م². غ¹.
 -
- استعملت هذه المركبات الغضارية كمحفزات لتفاعل أكسدة الهكسانول-1 بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين و البيوتيل الثلاثي.
- تبين من خلال نتائج دراسة التفاعل هذا أن الغضار المصاب بالتعميد المختلط يظهر تأثير أيجابي علي النشاط الحفزي، توجيه التفاعل و المقاومة، المؤدي الي ارتفاع نسبة النواتج الرئيسية عندما نسبة الحديد/الألمنيوم تزداد.
- ارتفاع نسبة تحويل الهكسانول حتى 30 %.
 - ارتفاع نسبتي الهكسانال و الهكسانويك حتي 50 %.

RESUME

Une argile algérienne préalablement purifiée et homoionisée a été utilisée comme support dans la fabrication de catalyseurs de fer, aluminium et fer + aluminium, de bonne activité catalytique.

La préparation consiste à intercaler l'argile purifiée avec des solutions de polyhydroxocations d'aluminium, de fer et des mélanges des deux métaux de rapports Fe/Al variables. L'argile intercalée est ensuite pontée par calcination à température programmée jusqu'à 300°C afin de transformer les polycations de métaux insères en piliers d'oxydes de fer et / ou aluminium.

Les solides ainsi préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie IR-TF et adsorption de l'azote liquide.

Les résultats de ces analyses ont montré que les argiles pontées affichent des aptitudes catalytiques bonnes:

- Les distances basales oscillent entre 14 Å et 19 Å
- Les surfaces spécifiques sont élevées, de l'ordre de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Les catalyseurs préparés ont été testés dans une réaction d'oxydation de l'hexanol-1 par l'hydroperoxyde du butyle tertiaire.

Les argiles modifiées par pontage mixte montrent un effet favorable sur l'activité, sélectivité et stabilité, menant à une augmentation des produits principaux lorsque le rapport Fe/Al augmente.

- Augmentation de la conversion de l'hexanol -1 jusqu'à 30%.
- Augmentation des sélectivités en hexanal et en hexanoïque jusqu'à 50%.

REMERCIEMENTS

Mes travaux de recherche ont été dirigés par Madame la Promotrice O. Mohammedi au sein du Laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire sous les auspices de Monsieur le Professeur R. Bellal.

Je remercie d'abord ces deux responsables d'être à la hauteur de la lourde tâche qu'ils assument avec courage et persévérance.

Je tiens aussi à remercier M^{me} Daghbouche, maître de conférences, d'avoir accepté de présider la commission d'examination de ce mémoire. Mes remerciements sont destinés aussi aux membres du jury : Mme Salhi et Mer Foudil Chérif, tous deux maîtres de conférences.

Je remercie les enseignants qui m'ont assuré les enseignements de l'année théorique de la 1^{ère} post-graduation, parmi eux, M^{er} Zouikri, Mer Moulay et M^{me} Sahraoui à qui je souhaite une bonne et paisible retraite. De même, je remercie ceux qui assurent ou ont assuré la gestion du département de chimie, notamment M^{er} Brahim Errahmani et M^{er} Boulahouache, pour leur aide pendant la période de recherche.

Je remercie toutes les équipes de recherche du laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire .

Je remercie tous ceux qui ont collaboré à la réalisation de ce projet de recherche:

- M^{er} Samir, technicien de laboratoire du LCPMM

- M^{er} B. Ouhalima et M^{elle} N. Teradi Kebir de l'institut de chimie industrielle pour les analyses par infra-rouge et par chromatographie en phase gazeuse.

- M^{me} Guellil de l'ORGM de Boumerdes pour les analyse au moyen de diffraction des rayons X.

- Le Responsable et les agents du service INTERNET du pavillon 18

- Les Responsables et les agents de la bibliothèque centrale ainsi que des bibliothèques de la faculté des sciences et de l'institut de chimie industrielle.

- Mohammed, Agent d'impression à la faculté des sciences au pavillon 1

Je terminerai par remercier ma petite famille pour son soutien moral et mes collègues de l'éducation nationale pour leurs encouragements.

ABSTRACT

An algerian clay beforehand purified and homoionised was used as back-up in the making of the catalysts of iron, aluminium and iron + aluminium, having a good catalytic activity.

The preparation consisted to intercalate the purified clay with the solutions of aluminium, iron polyhydroxocations and mixture of both of them. The intercalated clay was then pillared by treatment thermal at temperature programmed until 300°C.

The solids thus prepared were characterized by diffraction of X-ray and nitrogen liquid adsorption.

The results of this analysis showed that the pillared clays present goods catalytical aptitudes:

- The basal distances vacillate between 14 Å and 19 Å
- The specific surfaces were raised, in the order of $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

The catalysts were tested in the oxidation reaction of the hexanol-1 by the hydroperoxide of the butyl tertiary.

The clays modified by mixed pillaring showed a favourable effect on the activity, selectivity and stability leading to an increase in main products when the ratio Fe/Al increase.

- Increase of the hexanol-1 conversion until 30%.
- Increase of hexanal and hexanoique selectivity until 50%.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1: Entités structurales des argiles cationiques	12
Figure 2: Représentation schématique d'un feuillet d'une montmorillonite	13
Figure 3: Structure d'une montmorillonite	13
Tableau 1: Capacité d'échange cationique de quelques argiles minérales	15
Tableau 2: Force acide et acidité de quelques argiles	16
Figure4 : Représentation schématique de synthèse des PILCs	19
Figure 5: Représentation schématique du processus de pontage	19
Figure 6: Structure du cation polymère Keggin (Al_{13})	21
Figure 7: Principe de schéma de pontage d'une argile	23
Figure 8: Structure proposée du cation complexe triangulaire	33
Figure9: Cycle catalytique d'oxydation des alcools par voies I et II	39
Figure10: Cycle catalytique hydridométallique pour une oxydation d'alcool	40
Tableau 3: Composition chimique de l'argile brute de M'zila	51
Tableau 4: Conditions de préparation des solutions intercalantes	55
Figure 11: Dispositif expérimental d'activation des argiles intercalées	56
Figure 12: Schéma d'un réacteur d'oxydation de l'hexanol-1	60
Figure 13: Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse	61
Figure 14: Spectre DRX des solides AMB, AMP	64
Figure 15: Spectres DRX du catalyseur AMA	64
Figure 16: Diffractogrammes des argiles de M'zila brute et purifiée	64
Tableau 5: Valeurs de distance interlamellaire correspondant à la raie d_{001}	65
Tableau 6: Distances interlamellaire d_{001} des argiles AMB, AMP et pontées et calcinées à 300°C.	68
Figure 17: Diffractogrammes des différentes argiles pontées au fer 5, 7, 10mmoles / g d'argile...	68

Figure 18 : Spectre IR du catalyseur FMA	70
Figure 19 : Spectre IR du catalyseur FAMA ₁	71
Figure 20 : Spectre IR du catalyseur AMA	71
Figure 21 : Spectre IR de l'argile AMP	71
Figure 22: Cadre 20 A	72
Figure 23: Cadre 20 B	72
Figure 24: Spectre IR de l'argile AMB	72
Figure 25: Spectre IR des catalyseurs et de l'AMP	74
Figure 26: Courbe d' isotherme d'adsorption du catalyseur FMA	75
Tableau 7: Valeurs de surface spécifique et de volume total de micropores des solides préparés	75
Tableau 8: Résultats de l'étude catalytique de l'oxydation de l'hexanol-1	76
Figure 27: Conversion et sélectivité en fonction du rapport Fe/Al	77

TABLE DES MATIERES

Résumé	
Remerciements	
Table des matières	
Liste des illustrations graphiques et tableaux	
Introduction	09

CHAPITRE 1 : PARTIE THEORIQUE

1.1. Généralités sur les argiles	11
1.2. Argiles pontées	18
1.3. Oxydation des alcools	37

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Introduction	50
2.2 Préparation des catalyseurs	
2.2.1 Purification de l'argile pontée	
2.2.1.1 L'échantillon de terre	50
2.2.1.2 Traitement préliminaire	51
2.2.2 Préparation des solutions pontantes	54
2.2.3 Synthèse des argiles pontées	54-55
2.2.4 Nomenclature des catalyseurs préparés	56
2.3 Techniques de caractérisation des catalyseurs préparés	
2.3.1 Analyse par diffraction des rayons X	57
2.3.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier	57
2.3.3 Mesure de surface spécifique par la méthode de B. E. T	58
2.4 L'étude catalytique	
2.4.1 Réaction d'oxydation de l'héxanol-1	59
2.4.2 Analyse chromatographique des produits de la réaction	

2.4.2.1 Technique d'analyse chromatographique	61
2.4.2.2 Exploitation des chromatogrammes d'analyse	62

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Analyse au moyen de la diffraction des rayons X	
3.1.1 Résultats	
3.1.1.1 Spectres DRX et Diffractogramme des échantillons AMB, AMP et AMA	64
3.1.1.2 Tableau des distances interlamellaire d_{001} des solides préparés	65
3.1.2 Commentaires des résultats	
3.1.2.1 Caractérisation des solides AMB et AMP	65
3.1.2.2 Caractérisation des catalyseurs préparés	67
3.1.2.3 Stabilité des catalyseurs préparés	70
3.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge à transformé de Fourier	
3.2.1 Résultats	
3.2.1.1 Spectres Infra Rouge des catalyseurs	70
3.2.1.2 Spectres Infra Rouge des solides AMB et AMP	71
3.2.2 Commentaires des résultats	
3.2.2.1 Commentaire des spectres des solides AMB et AMP	72
3.2.2.2 Commentaire des spectres des catalyseurs préparés	74
3.3 Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET	
3.3.1 Résultats	75
3.3.2 Commentaires des résultats	75
3.4 Tests catalytiques	
3.4.1 Résultats de l'analyse chromatographique	76
3.4.2 Discussion des résultats	77
3.4.3 Conclusion	81
3.4.4 Amélioration des catalyseurs préparés	81
3.4.5 Mécanisme réactionnels probables	82
CONCLUSION	86
APPENDICE A : LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	91
REFERENCES	93

INTRODUCTION

L'oxydation des alcools, en composés carbonylés est une transformation de synthèse fondamentale. Une large variété de réactifs a été développée pour cette importante réaction [1-3]. Les bons attributs d'une procédure d'oxydation d'alcool incluent des conversions élevées, une absence de produits secondaires, une utilisation de réactifs disponibles, pas chers, non toxiques, des conditions modérées, une chimiosélectivité élevée, et une compatibilité avec d'autres groupes fonctionnels. La synthèse de produits naturels nécessite la manipulation de composés ayant de multiples groupes fonctionnels, contenant de l'oxygène à différents états d'oxydation. Il est souvent nécessaire d'oxyder sélectivement un simple groupe alcool, primaire ou secondaire de la même molécule. Ces problèmes ont historiquement challengé la chimie synthétique dans les domaines de synthèse des carbohydrates et stéroïdes, et beaucoup des premiers développements en oxydation sélective émanent de ces domaines. Des groupes alcool individuels peuvent être exposés ou cachés à une réactivité des oxydants à travers une protection et une exposition sélective, bien que ceci augmente le nombre total des étapes dans la synthèse et diminue le rendement global. Une oxydation sélective, par des agents capables de distinguer un alcool primaire d'un alcool secondaire, offre une autre possibilité à l'utilisation de protection des groupes en synthèse.

Beaucoup de réactifs, communément utilisés, oxydent les alcools secondaires à des rythmes légèrement plus rapides que les alcools primaires. Ceux-ci n'ont pas été pratiques pour des oxydations sélectives à cause des faibles amplitudes des différences de rythmes.

Pour des raisons économiques et environnementales, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'oxydation des alcools, à l'aide d'oxydants non polluants, tels l'hydroperoxyde du butyle tertiaire en présence de catalyseurs homogènes supportés à base de métaux de transition, non

toxiques et facilement recyclables et pas chers à fabriquer tels du fer ferrique supporté par de la bentonite purifiée. Ce travail comprend:

- Une partie théorique qui traite de la bibliographie de l'argile et de sa transformation en support catalytique ainsi que la réaction d'oxydation des alcools.

- Une partie expérimentale dans laquelle est indiquée la préparation et la caractérisation des catalyseurs ainsi que leurs tests catalytiques, au cours de l'oxydation de l'hexanol-1 par de l'hydroperoxyde du butyle tertiaire.

- Une dernière partie est consacrée à l'étude des résultats obtenus.

CHAPITRE 1

PARTIE THEORIQUE

1.1 Généralités sur les argiles

Les argiles sont des matériaux à usages multiples, utilisées depuis la plus haute antiquité. Elles présentent un intérêt considérable non seulement pour les géologues et les mineurs mais aussi pour les chimistes. Ainsi dès 1915 des montmorillonites ont été utilisées comme catalyseurs dans la réaction de polymérisation du pinène [4]. Ce grand intérêt porté aux argiles est dû à diverses raisons, entre autres:

.Leur disponibilité

.Leur facile modification par traitement chimique dans le but de parfaire les propriétés catalytiques.

Deux grandes classes d'argile peuvent être identifiées [5] :

-Argiles cationiques (ou argiles minérales), très répandues dans la nature

-Argiles anioniques (ou Layered Doubles Hydroxydes LDH_s), plus rares dans la nature mais relativement simples et pas chères à synthétiser à l'échelle de laboratoire ou industrielle [6, 7].

Les argiles cationiques sont des phyllosilicates lamellaires dont la structure résulte de l'association de deux entités (figure 1).

Des tétraèdres SiO₄ (T) s'arrangent selon un réseau hexagonal à deux dimensions, ils sont liés entre eux par trois de leurs sommets et ce sur un plan, le sommet disponible pointant toujours du même côté du plan.

Des octaèdres Al₂O₃ (O) où un cation Al³⁺ est entouré par six groupements hydroxyles ou atomes d'oxygène.

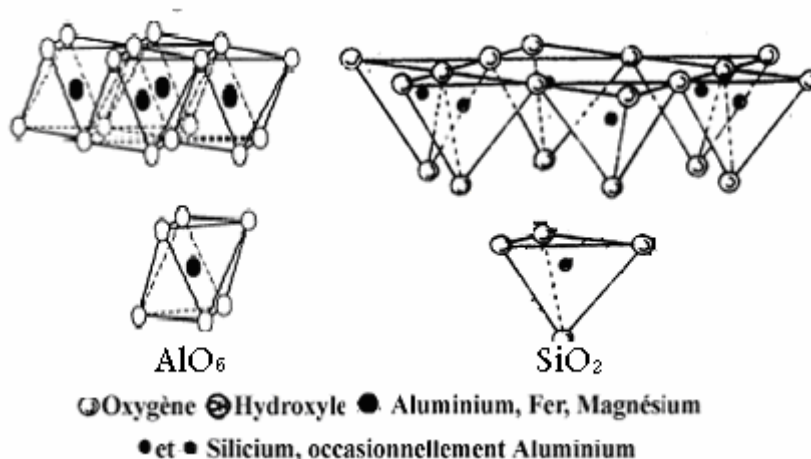


Figure 1 : entités structurales des argiles cationiques

La combinaison d'une ou de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique conduit aux feuillets élémentaires. Le type d'empilement et le nombre de couches aluminiques et siliceuses dans le feuillet élémentaire ainsi que le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique conduisent à une classification des phyllosilicates lamellaires. On distingue les minéraux suivants :

- Le minéral du groupe de la Kaolinite dont le feuillet d'épaisseur d'environ 7 Å résulte de l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique T.O

- Le minéral du groupe de la Montmorillonite dont le feuillet épais de 10 Å est formé de deux couches tétraédriques entre lesquelles est insérée une couche octaédrique (T.O.T) (figure 2). La figure 3 représente l'espace interfoliaire, occupé par les cations échangeables et les molécules d'eau, de la montmorillonite.

- Le minéral du groupe des Chlorites dont le feuillet est le plus épais (14 Å) contient une couche octaédrique liée à une entité T.O.T : ((T.O.T.)O).

On distingue aussi les argiles par le degré d'occupation des sites octaédriques:

Le solide est dit dioctaédrique lorsque deux sites adjacents sur trois sont occupés par des cations trivalents.

Le solide est dit trioctaédrique quand trois sites tétraédriques sont occupés par des cations divalents.

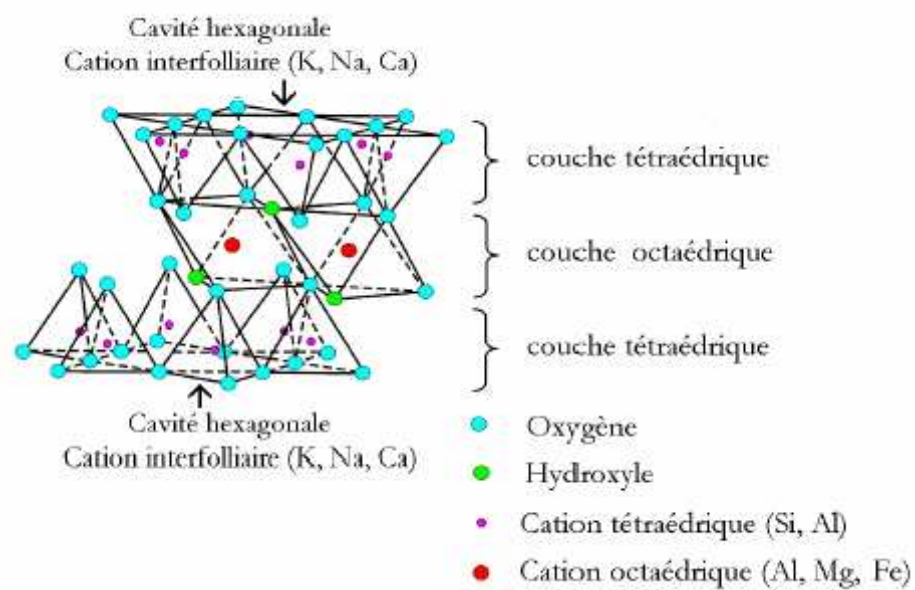


Figure 2: Représentation schématique d'un feuillet d'une montmorillonite

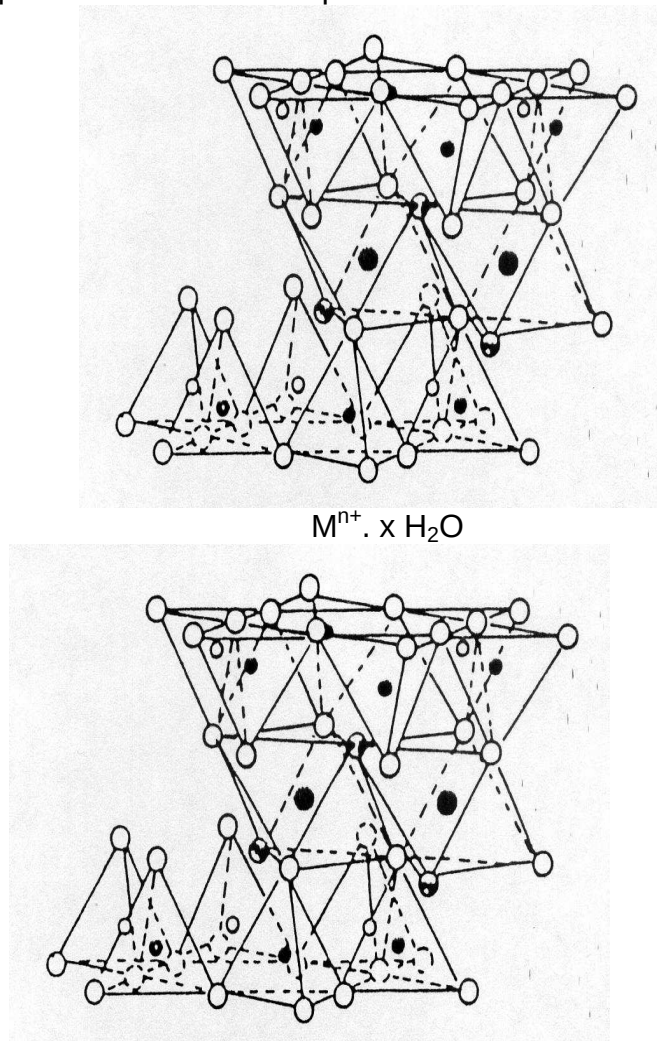


Figure 3 : Structure d'une montmorillonite

Dans les deux cas la neutralité électrique est respectée.

Les propriétés essentielles utiles pour des applications catalytiques sont affectées considérablement par la composition et la taille des particules.

1.1.1. La surface spécifique

L'une des caractéristiques rapportées dans la plupart des articles [10] est déterminée par la méthode de B.E.T par adsorption d'azote à basse température. Elle diminue avec l'augmentation de la taille des particules, prouvant que seule la surface spécifique externe est accessible à l'azote et moins aux grandes molécules. Les valeurs expérimentales ($50\text{-}150\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) sont significativement plus faibles que celles calculées pour des molécules d'une simple couche ($800\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) pour des particules de $2\mu\text{m}$ de diamètre). En outre, les différentes surfaces spécifiques déterminées comme fonctions de la procédure de séchage et surtout du type des cations échangeables, indiquent que le nombre de couches pour un ensemble et l'agglomération d'ensembles dans une poudre dépendent du cation et de la procédure de séchage.

1.1.2. La capacité d'échange

Elle est reliée à la taille des particules et peut être due au remplacement d'ions dans la structure et aux "phénomènes de bord":

1.1.2.1 La capacité d'échange liée aux substitutions isomorphiques

Divers cations peuvent se substituer les uns aux autres, quelle que soit leur valence, à condition qu'ils aient un diamètre adapté.

1.1.2.2. La capacité d'échange liée au phénomène de bordure

Au bord des cristaux, la structure des feuilles est interrompue et terminée par des groupes hydroxyles qui peuvent contribuer à la capacité d'échange. Cette contribution dépend de la taille de cristal, pH et type des cations échangeables. Elle peut atteindre le dixième de la capacité d'échange totale pour des particules de 100 nm . Il est à signaler qu'une valeur de densité de charge de couche

(capacité d'échange cationique par unité de surface) d'environ un électron par nanomètre carré a été rapportée comme une moyenne pour les sméctites.

Tableau 1 : Capacité d'échange cationique de quelques argiles minérale

Argiles minérales	Capacité d'échange cationique ^a meq /100g
Kaolinite	3 – 5
Halloysite	5 - 10
Montmorillonite	80 - 150
Illite	10 - 40
Vermiculite	100 - 150
Chlorite	10 - 40

a: R . E. GRIM «Applied Clay mineral» Ed. Graw-Hill book company, Inc New York, Toronto, London

1.1.3. L'acidité de surface

Les argiles peuvent présenter deux sites acides de Bronsted comme de Lewis. La teneur des sites acides de Bronsted peut être déterminée à l'aide des indicateurs de Hammett (titration par de la butylamine), d'adsorption de base gazeuses ou par spectroscopie infrarouge, utilisant des molécules sondes avec une corrélation directe entre la teneur et la composition acide.

Suivant la méthode de titration de la n-butylamine avec indicateurs colorés, l'acidité de surface ou force acide d'une argile est définie comme étant la capacité de la surface de l'argile à convertir la quantité de la base neutre adsorbée (indicateur de Hammett) en son acide conjugué. Elle est donnée par la fonction d'acidité de Hammett H_0 d'expression :

$H_0 = pK_a + \log \frac{[\text{base neutre adsorbée}]}{[\text{acide conjugué de la base neutre}]}$ s'il y a transfert de protons de la surface de l'argile vers la base neutre adsorbée

$H_0 = pK_a + \log \frac{[\text{base neutre adsorbée}]}{[\text{base neutre qui a réagit avec le site acide de Lewis}]}$ s'il y a transfert de doublets d'électrons de la base neutre vers le site acide de Lewis de la surface de l'argile.

La quantité de n-butylamine nécessaire pour restaurer la couleur initiale de l'indicateur mis en présence de l'argile, est une mesure du nombre de sites acide de force $H_0 \leq pK_a$ du couple (base neutre / acide conjugué de la base neutre) correspondant à l'indicateur utilisé. Le tableau 2 indique la force acide et l'acidité de quelques argiles, déterminée par titration de la butylamine au moyen des indicateurs de Hammett dans un solvant aprotique.

Tableau 2 : Force acide et acidité de quelques argiles

Argiles	H_0
Na^+ -montmorillonite (0.04 meq.g^{-1})	$-3.0 < H_0 < +1.5$
NH_4^+ -montmorillonite	$-3.0 < H_0 < +1.5$
H^+ -montmorillonite (0.65 meq.g^{-1})	$-8.2 < H_0 < -5.6$
Argile traitée à l'acide	$H_0 < -8.2$

Réf: Benesi and Winquest, 1978; Newman, 1987; Schoonheydt, 1991.

Récemment la synthèse des argiles supéracides avec une acidité de Hammett de 13,2 à 12,7 a été aussi rapportée [8, 9]. Le nombre de sites acides titrés par la butylamine est toujours plus bas que la capacité d'échange ($0,98 \text{ meq.g}^{-1}$ pour une montmorillonite). Ceci montre que dans des solutions apolaires l'espace inter lamellaire n'est pas tout à fait disponible pour la réaction, bien que dans la montmorillonite protonée une destruction partielle du support ne soit pas exclue. Il est à signaler que l'acidité de surface diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau résiduelle dans l'argile, avec une extension liée à la nature des cations échangeables [10].

1.1.3.1-Adsorption de bases gazeuses

La quantité de bases que l'argile peut chimisorber de la phase gazeuse est une mesure du taux des sites acides à sa surface. Les bases gazeuses, appelées aussi molécules sondes, les plus utilisées sont : l'ammoniac, la n-butylamine, pyridine et la triéthylamine [11, 12], le monoxyde de carbone, et l'acétonitrile. Les trois premières bases présentent l'inconvénient de s'adsorber aussi sur des sites basiques sous certaines conditions. Les deux dernières sont utilisées exclusivement dans le cas des sites acides forts. Cette quantité peut être mesurée par différentes techniques (gravimétrie, volumétrie, chromatographie en phase gazeuse).

On distingue, selon la technique :

-La désorption à température programmée (TPD)

Quand une base gazeuse est adsorbée sur des sites acides, les molécules liées à des sites forts sont plus difficiles à détacher que celles liées à des sites moins forts. Comme l'élévation de température stimule l'évacuation de ces molécules, celles fixées à des sites faibles seront préférentiellement désorbées. Ainsi, les proportions de la base gazeuse chimisorbées désorbées, à différentes températures donnent une mesure de la force des sites acides.

-La méthode micro calorimétrique

Cette méthode est basée sur la mesure de la chaleur de chimisorption d'une base gazeuse à la surface de l'argile. Cette quantité de chaleur augmente avec la force du site d'adsorption.

-La mesure par test catalytique

Le principe de cette technique est la corrélation entre les propriétés acides d'une argile et son activité catalytique dans des réactions du type acide, telles la déshydratation de l'isopropanol et l'isomérisation du butène en présence d'un excès d'air [11, 13].

Contrairement à la titration amine avec indicateurs colorés et l'adsorption de bases gazeuses, l'étude par spectroscopie infrarouge de l'ammoniac et de la pyridine adsorbées à la surface du catalyseur solide permet de distinguer entre les deux types de sites et d'évaluer les taux relatifs de chacun. Les proportions relatives des sites acides de Lewis et de Brönsted peuvent être calculées à partir de la formule proposée par Basila et coll. [14] :

$$N_B = 8.8 A_{1550} / (8.8 A_{1550} + A_{1450}),$$

Avec : A_{1550} et A_{1450} : les absorbances à 1550 cm^{-1} et 1450 cm^{-1}

N_B : la fraction (pourcentage) des sites acides de Brönsted

1.1.4. Capacité de gonflement

Certaines argiles gonflent dans l'eau liquide avec une augmentation dans la distance entre les couches élémentaires Jusqu'à une désintégration de l'ensemble et transformation de la suspension originale en un gel. D'une manière analogue, une augmentation significative dans l'espace inter lamellaire accessible aux substrats organiques peut être réalisée, en utilisant des solvants polaires.

1.1.5. Propriétés oxydantes

Des sites accepteurs d'électrons ou des sites oxydants peuvent être localisés aux bords ou dans la structure des argiles. Les premiers peuvent être identifiés comme des ions trigonaux Al^{3+} agissant comme sites de Lewis, bien que des ions Fe^{3+} dans le support sont des sites structuraux oxydants [15]. De plus des propriétés redox peuvent être induites par les cations échangeables comme Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} ou Re^{3+} [16, 17].

1.1.6. Hydrophilie et hydrophobie

L'interaction d'une surface du solide avec des molécules organiques dépend de son hydrophobicité. Une faible interaction n'empêche ou n'exclut aucune étape catalytique, bien qu'aussi une forte adsorption des produits organiques à la surface marque une désorption aussi faible ou impossible. Donc la nature hydrophilique ou hydrophobique de la surface du solide peut être manipulée par un choix approprié des cations échangeables [18].

1.2. Argiles pontées

La préparation des argiles pontées a été présentée pour la première fois il y a une vingtaine d'années [19]. Son but est de produire de nouveaux matériaux pas chers et ayant des propriétés complémentaires à celles des zéolithes (taille et forme des pores, propriétés acides et redox, etc....). La préparation de ces solides est venue remplacer une intercalation des argiles avec des composés organiques instables à haute température. En effet Le maintien du réseau poreux bien défini à des températures élevées accompagné de la présence de sites actifs suggère des

applications remarquables de ces solides. De nombreux travaux [20-41] ont été réalisés dans ce domaine. Beaucoup d'articles de revues se rapportent aux divers aspects de la préparation, caractérisation ou application de ces solides.

Les argiles pontées PILCs (Pillared Inter Layer Clays), matériaux nano composites avec des structures ouvertes et rigides, sont obtenues par association forte, d'espèces tridimensionnelles à une argile en couche. La procédure expérimentale générale de la synthèse est indiquée par la figure 4, la figure 5 indique un schéma du processus de pontage.

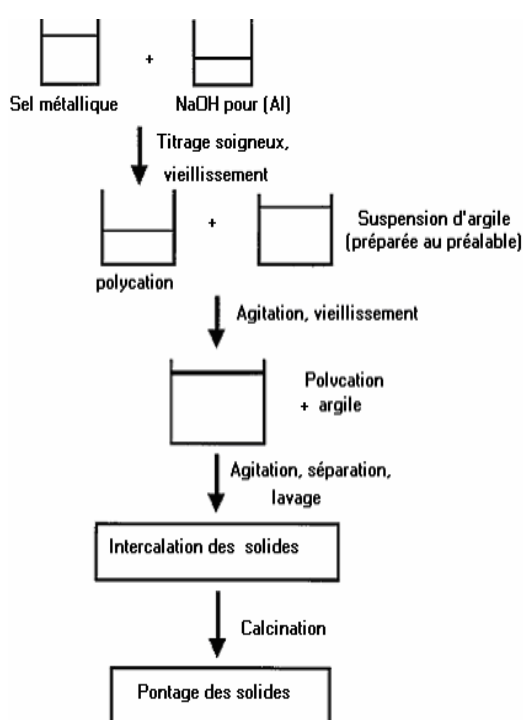


Figure 4 : Représentation schématique de synthèse des PILCs

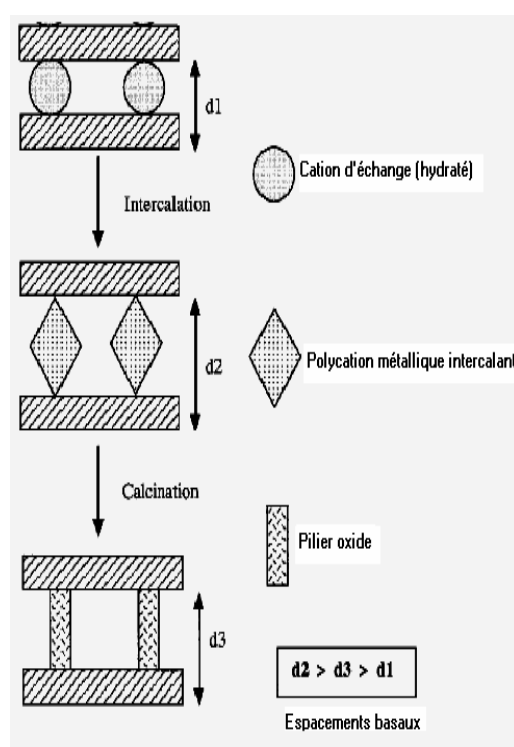


Figure 5 : Représentation schématique du processus de pontage

Les propriétés finales de ces solides peuvent être modulées en choisissant soigneusement les différents paramètres inhérents à la synthèse, offrant ainsi une voie efficace et commode pour la conception de catalyseurs ajustés. En effet des variations dans la procédure générale concernant différents paramètres liés à la synthèse et pouvant influencer positivement le processus d'intercalation et de pontage ont été rapportées. On ne citera que certains de ces facteurs :

1.2.1. La nature de l'argile

L'intercalation de la montmorillonite sodique est de loin la plus riche en informations mais le pontage d'autres argiles telle la saponite, la beidellite, la vermiculite, l'hectorite, le mica ou la laponite a été rapporté [37-50]. De plus pour une argile donnée divers aspects peuvent être considérés (composition chimique, cristallinité, degré de substitution isomorphe, nature et teneur des cations échangeables, etc....) pour distinguer entre les argiles naturelles provenant de gisements différents ou de plusieurs chantiers d'un même gisement.

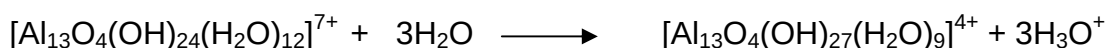
Afin d'éviter partiellement ces disparités, le pontage des argiles synthétiques préparées usuellement par méthode hydrothermique a été réalisé et rapporté [38-51].

1.2.2 La nature de l'agent intercalant

Beaucoup d'agents d'intercalation de différents types ont été utilisés et rapportés dans la littérature (composés organiques, métaux trischélatés, complexes organométalliques, amas de cations, solutions d'oxydes de métal, polyoxocations, etc....). Plusieurs de ces espèces présentent des inconvénients comme le manque de stabilité thermique ou la faible réactivité. Les polyoxocations sont de loin les agents intercalants les plus largement utilisés. Divers polyoxocations de métaux (Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti et récemment Cu et Ga) ont été rapportés dans la littérature ouverte et brevetée et des argiles avec des ponts multiélément ont été aussi préparées [10, 56-63]. Cependant la composition chimique, structure et charge sont bien définies seulement pour les polyoxocations d'aluminium dans lesquels l'ion Keggin ou Al_{13} de formule chimique $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ est identifié (figure 6). Diverses caractérisations, notamment par RMN du solide, faites par Plée et coll. [64] montrent que c'est bien le polymère Al_{13} défini avant pontage qui est inséré dans les argiles. D'après des calculs indirects faits à partir de la capacité d'échange

cationique CEC et de la quantité d'aluminium inséré dans l'argile. Plée [65] soupçonne la formation d'une entité $[polymère]^{4+}$ par suite d'hydrolyse.

La charge du pilier va dépendre du degré d'hydrolyse (par l'eau de l'argile) et donc du traitement thermique appliqué au matériau.



Par conséquent les argiles pontées à l'Aluminium sont de loin les plus décrites. D'autres polycations formés par hydrolyse de sels de Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} parmi d'autres ont été rapportés et leur intercalation réalisée [12, 66-82]. Des pontages avec des polycations formés par hydrolyse de Zr^{4+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , ou Ga^{3+} , parmi d'autres éléments, ont été rapportés [52-70].

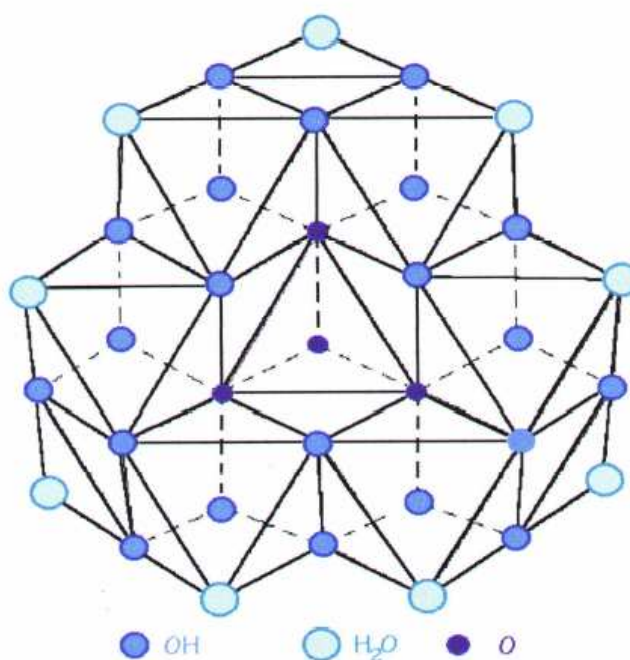


Figure 6 : Structure du cation polymère Keggin (Al_{13})

D'autres facteurs aussi importants peuvent affecter les agents intercalants tels que : conditions d'hydrolyse, concentration, durée et condition de maturation des solutions intercalantes etc....

1.2.3. Le process d'intercalation

La procédure de mélange de matériaux argileux avec la solution intercalante affecte le process d'intercalation. Usuellement la solution intercalante est ajoutée graduellement à l'argile précédemment dispersée dans une suspension (prenant en compte le pH de la solution intercalante).

Les effets d'autres conditions (temps de réaction, température, vitesse d'agitation) ont été aussi étudiés par plusieurs auteurs [83-84].

1.2.4. Les opérations de lavage, séchage et de calcination

Les trois opérations ont une grande influence sur les propriétés du solide final surtout dans le développement de la porosité notion liée au nombre de piliers intercalés entre les feuillets. En effet cette densité de piliers ne doit pas être trop élevée afin que les molécules puissent accéder facilement.

- Le lavage peut être réalisé par filtration ou dialyse. Il est admis que le premier est plus agressif pour le solide mais dans le second un grand volume d'eau et un long temps sont nécessaires pour éliminer l'excès d'ions.

- L'opération de séchage est réalisée à température ambiante ou dans un four. Certains auteurs ont montré que les conditions de séchage ont une importance cruciale dans le développement de la porosité [85].

- Enfin une calcination des solides peut aussi être réalisée de différentes manières afin de mieux stabiliser les polycations métalliques.

Dans le cas des PILCs trois cas généraux peuvent se présenter :

- Les polycations sortent de l'argile (pas de pontage).
- Les polycations se dégradent in situ donnant lieu à un pseudo chlorite (couche d'Al (OH)₃).
- Dans le cas d'un pontage réussi, les polycations se déshydratent à des températures proches de 573K et se déshydroxylent entre 573K et 673K. A hautes températures les piliers se transforment progressivement mais les argiles maintiennent l'espace initial d'environ 1,9 nm bien qu'à T > 1073K-1173K l'argile se dégrade.

La stabilité de l'argile pontée est donc fonction de la température de calcination et dépend aussi de la nature de l'argile et de la composition du pilier. Par exemple, une augmentation de la stabilité peut être réalisée en utilisant un mélange de polyoxocations (voire préparation d'argiles pontées mixtes) ou par dopage avec de petites quantités d'un autre élément.

Les effets des différentes températures de calcination et de plusieurs vitesses de chauffage ont été aussi rapportés.

Le processus de pontage exige une argile avec une densité de charge négative relativement basse et une substance chimique avec une grande charge positive. Par exemple, en utilisant des vermiculites hautement chargées, les polyoxocations ne sont pas stables et peuvent s'hydrolyser presque complètement. D'autre part, à partir d'une argile simple de départ, une calcination contrôlée peut être utilisée pour préparer des séries d'échantillons avec des capacités d'échange cationique variant de celle du matériau brut jusqu'au zéro pratiquement [56-59, 61-63, 10, 86]. Sous ces conditions-ci :

- i) Les espèces participantes sont distribuées d'une manière homogène.
- ii) Les couches d'argile sont rigides et ne sont pas courbées.
- iii) Toutes les couches sont pontées

L'adsorption des molécules pontantes sur la surface externe est négligeable, un système de canaux à deux dimensions est généré (contrairement aux zéolites dans lesquelles un système de canaux tridimensionnel est présent).

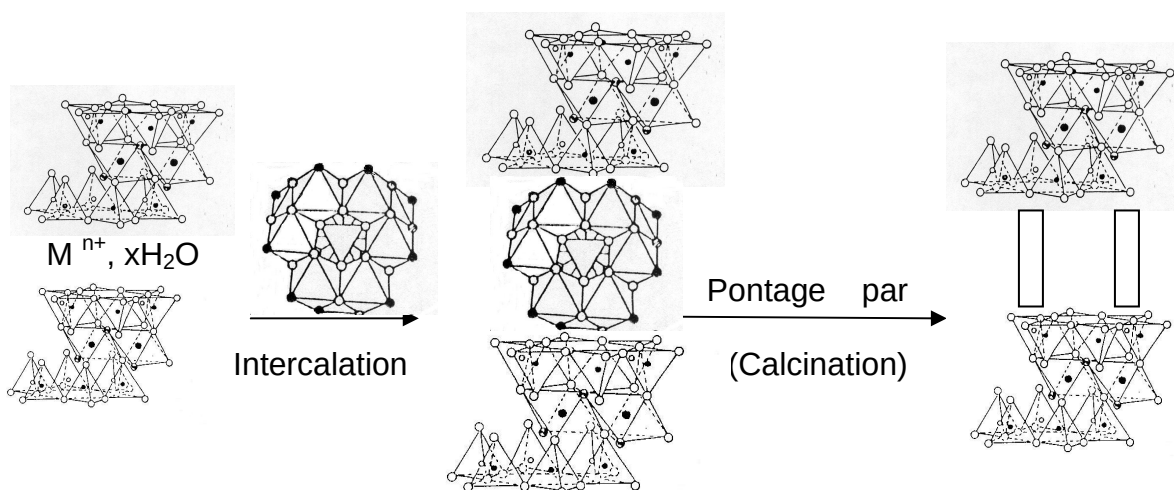


Figure 7 : Principe de schéma de pontage d'une argile

D'autres facteurs peuvent influencer le pontage des argiles tels que :

- La concentration de la suspension argileuse,
- La nature du sel métallique utilisé (chlorure, nitrate ou sulfate),
- Le pH de la solution intercalante défini par le rapport $[OH]/[Al]$.

Une façon très fructueuse d'extension des applications de ces solides dans le domaine des procédés catalytiques est l'incorporation d'éléments métalliques de transition à la composition de l'argile en aluminium. Suite à cette idée des intercalations avec des solutions mixtes Fe/Al ainsi que d'autres éléments ont été rapportés par beaucoup d'auteurs. Une autre possibilité d'introduction de ces cations dans la structure de l'argile pontée est l'imprégnation des solides avec des sels d'autres métaux de transition.

Carrado et coll. [87-89] ont étudié l'échange du cation ferrique dans le pilier et dans la structure du micropore de l'argile pontée à l'aluminium en utilisant deux stratégies différentes

1. Echange des cations de l'argile avec le cation Fe (III) et pontage avec l'oligomère Al_{13} .
2. Dopage de l'oligomère d'aluminium avec des cations Fe (III) avant pontage.

Des distances basales des solides contenant du Fer (III) de 19,6 Å (18,8 Å après calcination à 400 °C) ont été obtenues. La teneur en fer des solides pontés peut atteindre 5,64 % en poids.

Une intercalation des solutions contenant du Fe et Al a été aussi rapportée dans une étude détaillée par Lee et coll. [79]. Ces auteurs ont utilisé des solutions avec un rapport Al/Fe de 25 hydrolysées avec une solution de carbonate disodique. Une montmorillonite est successivement pontée avec ces solutions et aussi avec une solution contenant un mélange d' Al_{13} et du polycation $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$. Des solides ayant des distances basales jusqu'à 16,7 Å et des surfaces spécifiques de 250 $m^2.g^{-1}$ stables jusqu'à 400 °C sont obtenus quand des solutions mélanges sont utilisées. L'étude de ces solides par spectroscopie Mössbauer conclut que le fer décorait préférentiellement la surface des piliers d'aluminium et au moins une monocouche de fer ferrique est contenue à la surface du pilier.

Bien que la formation de polycations $[Al_{12,5}Fe_{0,5}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ est postulée dans le cas d'un rapport Al/Fe de 25, les auteurs n'ont trouvé que des traces d'argile pontée mixte intercalée avec des piliers discrets d'oxyde d'aluminium et de fer.

Bergaya et coll. [90-95] ont aussi étudié la synthèse et les propriétés catalytiques de la laponite pontée au Fe/Al (hectorite synthétique). Divers rapport Al/Fe de 9 à 0,1 et des échantillons contenant seulement Al ou Fe ont été préparés. Une distance basale d'environ 18Å a été obtenue mais pour certains échantillons seulement une bande large et non un pic net a été observée. Les auteurs ont proposé la formation du pilier mixte $Al_{13x}Fe_x$ basée sur la teneur en fer des solides pontés qui atteint 26% en poids (comme Fe_2O_3). Des analyses chimiques et des expériences H_2 TPR ont montré la présence de deux espèces de fer dans et hors des piliers mixtes (Le pilier Al-Fe dans des échantillons riches en Al sont partiellement actifs pour des réactions de conversion syngas montrant des sélectivités élevés pour des oléfines supérieures probablement du à la présence d'oxydes mixtes $FeAl_xO_y$). Ils sont plus stables par rapport à une formation de sintering et carbide que d'autres catalyseurs contenant des particules de fer supportées. Les piliers riches en fer ont montré des propriétés catalytiques similaires à celles des catalyseurs du fer supporté conventionnels.

Des auteurs ont récemment rapporté [95] la synthèse des montmorillonites pontées au fer et fer + aluminium ayant des distances basales pouvant atteindre 76 Å, à l'aide de différents mélanges d' Al_{13} et de polycations préparés par réaction de $FeCl_3$ avec Na_2CO_3 . La surface spécifique peut avoir des valeurs entre 148 et 246 $m^2.g^{-1}$ et des volumes spécifiques de pores entre 0,18 et 0,24 $cm^3.g^{-1}$.

Bakas et coll. [96] ont préparé une montmorillonite pontée au fer et aluminium en utilisant une solution intercalante contenant des quantités égales de fer et d'aluminium $Fe/Al = 1$. Environ 4% en poids d'Al et 17% en poids de fer sont fixés durant l'intercalation. La distance basale résultant (15,6Å) n'est pas élevée et diminue jusqu'à 12,6 Å après calcination à 500 °C. Une valeur maximale de la surface spécifique de 127 $m^2.g^{-1}$ est atteinte. La nature des oxydes d'Al-Fe dans le pilier est étudiée par spectroscopie Mössbauer sous deux conditions oxydante et réductrice. Après calcination dans l'air, une maghemite substituée par de l'aluminium est formée laquelle est convertie en une magnétite substituée par de l'aluminium par une réduction à l'hydrogène. Le diamètre moyen des particules d'oxydes est plus petit que 100 Å. La réduction mène à une décomposition des piliers qui ne sont pas sinter durant l'étape d'oxydation ultérieure.

L'intercalation d'une montmorillonite avec des solutions mixtes contenant Fe-Al a été rapportée par Lenarda et coll. [97-99]. Les solides obtenus présentent des distances basales de 17,5-19 Å et des surfaces spécifiques de 176-240 m².g⁻¹ après calcination à 400 °C. L'étude des solides pontés par spectroscopie électronique pour analyse chimique (SEAC) a montré des pics caractéristiques Fe_{2p3/2} et Fe_{3p} d'oxyde de fer dans le mélange des oxydes. Ces solides sont utilisés comme catalyseurs dans la conversion en phase vapeur du propène en acétone et de très bons résultats sont obtenus. La synthèse de l'acétone à partir du propène est réalisée par hydratation du propène en propanol-2 suivie d'une déshydrogénation de l'alcool en acétone. La première étape est catalysée par des sites acides et la seconde est un processus redox. L'argile pontée au fer Fe-PILCs possédant une activité oxydante élevée et des propriétés fortement acides peut être un bon catalyseur pour la formation d'acétone à partir du propène.

Kiricsi et coll. [100-103] ont étudié et caractérisé des montmorillonites pontées au fer-aluminium surtout par spectroscopie Mössbauer et TPRH₂. Aucune preuve n'a été trouvée en faveur de la substitution isomorphique du fer à l'aluminium dans un cation du type Keggin Al₁₃. Ces auteurs ont suggéré qu'une cohydrolyse du fer et de l'aluminium soit réalisée et que les cations Fe³⁺ ne peuvent occuper aucun site dans l'amas d'Al₁₃. Finalement les piliers mixtes contenant des cations Al₁₃ et des oligomères d'oxydes de fer hydratés ont été trouvés. Des rapports Al/Fe de 2,25 à 25 ont été utilisés et près de 1,7 % en poids de Fe₂O₃ sont fixés par les solides pontés. Les distances basales (18-19 Å) et les surfaces spécifiques 163-301 m².g⁻¹ dépendent de la teneur en fer dans les solutions intercalantes. Après réduction, de grandes plaques de magnétite protègent l'intervalle entre les couches quand des sels de fer purs partiellement hydrolysés sont utilisés. L'état d'oxydation du fer pourrait être sensiblement influencé par une réduction avec de l'hydrogène à diverses températures selon la méthode de préparation.

Zhao et coll. [104] ont aussi décrit l'intercalation d'une montmorillonite avec des solutions mixtes Al+Fe ainsi qu'avec des solutions contenant seulement Al ou Fe. Des rapports de 0,1 à 2 ont été utilisés produisant des solides ayant des distances basales variant de 15,5 à 19,8 Å et des surfaces spécifiques de 170-237

$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Des spectres infrarouge (IR) d'adsorption de la pyridine, et de désorption de la n butylamine à température programmée (ATP et DTP), de spectroscopie Mössbauer et de réduction à température programmée par de l'hydrogène (TPRH₂) ont été utilisés pour une caractérisation complète des solides laquelle a abouti aux conclusions suivantes :

L'incorporation du fer dans le pilier d'aluminium diminue la concentration d'acidité de Bronsted et la teneur de l'acidité de surface de l'argile pontée résultante.

Les propriétés des argiles AZA (Al montmorillonite Zénith pontée) et FAZA (Fe/Al-montmorillonite Zénith pontée) ont été étudiées par De Stephanis et coll. [105] et Ladavos et coll. [106]. AZA et FAZA, deux montmorillonites pontées respectivement avec des polycations Al et Al/Fe, sont considérées comme des argiles pontées de référence du projet nommé Concerted European Action – Pillared Layered Structure (CEA-PLS). De Stephanis et coll. [105] ont étudié l'adsorption de plusieurs molécules par ces solides ainsi que leurs propriétés catalytiques.

Ladavos et coll. [106] ont étudié l'activité catalytique de ces solides pour une décomposition de l'isopropanol. Les solides contenant du fer ont montré des surfaces spécifiques de 205-207 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, un volume total de pore de 0,142- 0,148 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, et 2,2.10¹⁸ sites acides. m^{-2} . L'activité est élevée pour une décomposition de l'isopropanol (AZA est plus actif que FAZA) mais inférieure à celle de l'argile pontée sans fer. Les produits sont essentiellement du propène et du diisopropyl éther, avec une sélectivité en propène de 0.8-0.9, indépendamment de la température de la réaction.

Breen et Last [107] ont aussi utilisé des solides AZA et FAZA avec des argiles activées aux acides, pour la transformation catalytique des gaz développés durant la décomposition thermique des PEHD. La décomposition thermique du plastique produit des n-alcanes, alcènes-1, alcènes-x, et α , ω -diènes dans la gamme C₄-C₂₀. Ces produits sont catalytiquement convertis en gaz plus légers et espèces chimiques aromatiques telles que le toluène, xylènes, triméthylbenzènes, et tétraméthylbenzènes. Avec le catalyseur FAZA une grande production d'aromatique est observée, l'utilisation de l'argile activée à l'acide a produit des

gaz de bas poids moléculaires. La production élevée des aromatiques par-dessus des argiles pontées AZA et FAZA suggère la présence de sites de déshydrocyclisation associés aux piliers.

Colombo et Violente [108] ont décrit l'effet d'agitation sur la nature du mélange montmorillonite hydroxy Fe-Al. Des rapports Fe/Al de 0,1 à 10 ont été utilisés. Près de 4,55% en poids de fer sont fixés par des solides pontés qui ont montré des surfaces spécifiques jusqu'à $316 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des distances basales jusqu'à $18,2\text{\AA}$. Le degré d'espacement a été toujours grand dans les échantillons ayant des rapports Fe/Al entre 0,5 et 0,4. Gibbsite et Hématite avec des traces de Goëthite ou d'oxyde de fer non cristallin sont détectées selon le rapport utilisé.

Diverses PILCs avec de simples piliers d'oxydes de fer et de mélange de piliers de ce métal et d'Al ont été préparés à partir de bentonite par Canizares et coll. [109]. Trois différentes stratégies ont été testées par les auteurs sur la synthèse des PILCs avec des piliers d'oxydes mixtes:

1. Incorporation du cation fer dans l'échantillon d'Al-PILCs calcinée par imprégnation.
2. Préparation d'une solution d'Al oligomérique et mélange avec une suspension de l'argile afin d'introduire le polycation d'aluminium entre les couches de l'argile ensuite incorporation du polycation du fer par addition de solution oligomérique ferrique.
3. Préparation des solutions pontantes à partir des solutions oligomériques des cations Al et Fe avec des rapports Al/Fe dans la gamme 1 à 9, à ce moment là une solution basique est ajoutée à ce mélange. La solution résultante ayant un rapport défini est combinée à la suspension d'argile.

Cette dernière méthode a été choisie pour la préparation de nos échantillons de PILCs avec piliers d'oxydes mixtes pour deux raisons :

- Absence d'effondrement de structure
- Obtention de distances basales élevées.

Les matériaux pontés ont été étudiés ensuite par DRX, UV-DRS, adsorption d'azote, analyse thermogravimétrie (ATG), TPD ammoniac et (TPR-ammoniac) et capacité d'adsorption du méthane. Des résultats de caractérisation ont indiqué que les propriétés des solides sont influencés par l'incorporation d'aluminium dans les piliers d'oxyde simple de fer. Les solides résultants exhibent des distances basales dans la gamme de 7-25 Å, avec des surfaces spécifiques élevées (213-331 m².g⁻¹), une valeur appréciable d'acidité totale (0,28-0,65 mmole NH₃ par g d'argile) et une capacité d'adsorption du méthane de 0,18-0,42 mmole par g d'argile). Les auteurs ont indiqué que la structure du pilier dans PILCs avec des piliers d'oxydes mixtes est surtout affectée par le rapport Al/Fe. Ainsi la structure Keggin semble prédominer dans l'échantillon de rapport Al/Fe relativement élevé alors que la structure du pilier des matériaux de rapport Al/Fe relativement bas est similaire à celle de PILCs avec des piliers d'oxydes de fer simple sans aluminium.

La préparation des solutions mixtes contenant du fer nécessaires pour la synthèse des piliers sans Al comme Fe-Cr ou Fe-Zr a été décrite par Heylen et coll. [110-112]. Deux matériaux à la fois ont été préparés par dissolution d'un mélange des chlorures correspondants dans l'eau puis réaction avec la montmorillonite. Les argiles pontées au Fe ou Zr sont utilisées comme des matériaux de référence. Une préadsorption de la butylamine sur l'argile peut être réalisée avant synthèse des solides pontés avec des mélanges afin de favoriser une distribution homogène des piliers. Les propriétés des solides mélanges Fe-Cr (Fe/Cr=1) ressemblaient à celles de Fe-PILCs utilisée comme référence. La quantité de fer fixée durant l'intercalation avec des solides Fe-Cr diminue par rapport aux solides intercalés au fer mais elle est vite compensée par la quantité de Cr. La distance basale diminuant légèrement (13,2 Å pour les solides mélanges ; 12,1 Å pour la Fe-PILCs), mais dans les deux cas une hétérogénéité élevée a été constatée. La surface spécifique est aussi similaire pour les deux échantillons : 270 m².g⁻¹ après préadsorption de la butylamine et est égale à 130 m².g⁻¹ si la butylamine n'est pas adsorbée. Les solides mélangés ont montré une capacité d'adsorption pour N₂, O₂ et CO₂ plus élevée que celle du solide ponté au fer seul, mais des capacités d'adsorption similaires pour CO ont été mesurées. Dans le cas des solides Fe-Zr (Fe/Zr = 60/40) la distance basale augmente

jusqu'à 20,1 Å et la surface spécifique augmente aussi jusqu'à 300 m². g⁻¹, elles sont similaires à celles des solides pontés au Zr (19,6 Å et 280 m².g⁻¹) et sont nettement plus grandes que celles des solides pontés au fer. Les capacités d'adsorption des hydrocarbures chlorés (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂) et CH₄ ont été alors mesurées et trouvées plus élevées pour des argiles pontées avec des mélanges que pour des argiles pontées au fer et des argiles pontées au Zr. Il est prétendu que la présence de piliers mixtes provoque et augmente une force d'adsorption dont la raison est encore inexpiquée. Molinard et Vansant [113] ont aussi rapporté les propriétés des montmorillonites pontées au Fe-Cr et Fe-Zr. La capacité d'adsorption a été mesurée pour N₂, O₂, Ar, CO₂ et cyclohexane. Les propriétés d'adsorption des solides pontées dépendent surtout de trois facteurs :

- La taille du pilier
- La distribution des piliers entre les couches de l'argile
- La nature de l'espèce pontante

La présence d'un second élément autre que le fer améliore la capacité d'adsorption des solides en développant des sites d'adsorption spécifiques dans le pore. Ainsi des solides Fe-Zr montrent des capacités plus élevées que celles des échantillons pontés avec un seul élément. Dans le cas des échantillons Fe-Zr la grande capacité peut être expliquée par un haut champ électrique dans les petits pores ainsi qu'un champ induit additionnel provenant de l'espèce Zirconium incorporé dans le pilier. Dans cet échantillon la distance basale est de 17,3Å plus faible que celle de l'échantillon de fer (25,6Å), mais la surface spécifique est plus élevée (287 m².g⁻¹ contre 198 m².g⁻¹). Dans le cas des échantillons Fe-Cr, l'augmentation de la capacité d'adsorption peut être due à la nature du pilier dans lequel l'élément chrome semble exister sous forme de cation Cr³⁺ créant ainsi un champ électrique dans les pores. L'échantillon Fe-Cr a montré une distance basale de 26,8 Å et une surface spécifique de 190 m².g⁻¹. Des contrôles d'adsorption de HCN par IR-TF ont été utilisés pour étudier l'acidité de plusieurs argiles pontées [114] y compris des montmorillonites pontées au Fe-Zr, Cr-Zr, Al-Zr et Cr-Fe-Zr. Dans tous ces cas les solides pontés ont été obtenus avec des

distances basales de 17,7-19,9 Å et des surfaces spécifiques de 240-300 m².g⁻¹. La faible et moyenne adsorption de HCN identifiée par une bande ν_{CN} à 2098 cm⁻¹ ressemble à celle trouvée avec des zéolites. En plus, la présence d'une forte bande à 2140 cm⁻¹ est liée au matériau pontant. En comparant les propriétés acides, une grande surface de concentration des sites acides de Lewis a été observée avec l'échantillon ponté au Zirconium par rapport à l'échantillon ponté au Cr-Zr. Cependant, le solide Cr-Fe-Zr présente une diminution dans la surface de concentration des sites probablement due à des défauts dans la structure d'oxyde.

Bien que des polyoxocations métalliques soient des espèces intercalantes les plus largement utilisées, plusieurs composés organométalliques et de coordination ont été aussi considérés dans ce but. En règle générale, lorsque le cation utilisé pour constituer le pilier ne se polymérise pas ou la procédure de sa polymérisation est difficile (par exemple, Si, Fe ou Mn), l'utilisation de composés organométalliques ou de coordination est une alternative réfléchie. Par moment, une polymérisation du cation peut être réalisée à très bas pH afin d'éviter la formation des hydroxydes et / ou oxydes (Ti, Zr). Cependant, le bas pH des solutions oligomériques peut affecter la structure de l'argile, et l'utilisation des composés organométalliques ou de coordination permet une synthèse sous des conditions qu'on appellera douce.

Des complexes tri nucléaires d'acétate de cations trivalents ont été utilisés par plusieurs auteurs. Dans le cas des dérivés du fer, les complexes cristallisent après mélange d'un sel du métal avec des solutions d'acide acétique dans du méthanol ou éthanol.

Yamanaka et coll. [80,115] ont utilisé un complexe tri nucléaire d'acétate de formule $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)$ dans le pontage de montmorillonite. Le solide intercalé présente une distance basale de 21,5Å diminuant jusqu'à 16,7Å après calcination à 500°C pendant 20 heures et une surface spécifique de 250m².g⁻¹. La quantité de fer dans le solide ponté après calcination à 800°C est de 48% en poids. Des microanalyses CHN ont montré des rapports acétate / fer dans les complexes plus bas que les théoriques, suggérant une hydrolyse partielle du

complexe durant l'intercalation. L'adsorption de différentes vapeurs a montré que les dimensions du pore sont assez grandes pour une adsorption de l'azote, eau et méthanol dans les multicouches, mais insuffisantes pour des molécules plus grandes (benzène, hexane ou xylène, parmi d'autres). La formation des pores capables d'adsorber de l'azote, eau, méthanol est expliquée en fonction de la présence d'une structure délamainée.

Martin-Luengo et coll. [81] ont utilisé la procédure d'intercalation décrite par Yamanaka et coll. [80, 115] afin d'identifier la nature de l'espèce de fer intercalé formée durant et après l'étape d'échange cationique. Des analyses DRS, SPX et spectroscopie Mossbauer ont été utilisées dans ce but. La distance basale et la surface spécifique de cet échantillon sont de 20,1Å et 215m².g⁻¹ respectivement, après un traitement thermique à 350°C pendant deux heures. A 350°C, les complexes de fer sont partiellement décomposés, suggérant la présence de γ-FeOOH, alors que α-Fe₂O₃ est trouvé seulement après chauffage autour de 650°C.

Maes et Vansant [116] ont obtenu le complexe de fer par réaction de Fe(NO₃)₃, 9H₂O et l'acide acétique. Ils ont confirmé la formule proposée par Yamanaka et al. Pour le complexe, et après une étude IR minutieuse, Ils ont réécrit la formule de la façon suivante. [Fe₃O(OCOCH₃)₆.CH₃COOH.2H₂O](NO₃). La structure proposée consiste en une unité triangulaire [Fe₃O] dans laquelle l'octaèdre [FeO₆] est connecté par six groupes acétate liant, deux octaèdres ayant de l'eau, et l'autre acide acétique comme ligand.

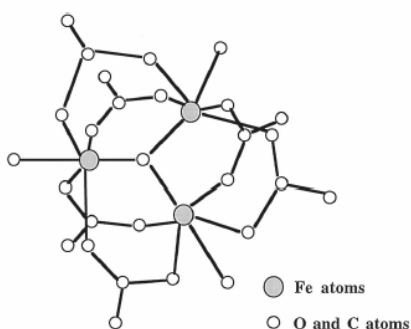
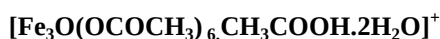


Figure 8 : Structure proposée du cation complexe triangulaire



Une analyse DRX de la montmorillonite intercalée et pontée montre de larges pics, suggérant la formation des argiles pontées mésoporeuses délaminiées, avec une surface spécifique de $140\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. L'interaction avec une montmorillonite a pour résultat la formation de grands polymères Fe-oxyhydroxide, dont une intercalation facile mène à la délamination de l'argile.

Meyer et coll. [117] ont utilisé le même complexe pour un pontage d'une bentonite pour étudier l'effet de plusieurs paramètres de préparation tels que: température d'intercalation, concentration du complexe, présence des agents de floculation et température de calcination. La distance basale après calcination à 450°C , a atteint une valeur de $17,1\text{\AA}$ dans un des solides, mais, en général, elle est d'environ $14\text{\AA}$, une surface spécifique entre 50 et $153\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ a été rapportée. Quand la température de calcination augmente des solides pontés moins nets sont obtenus, probablement ceci est dû à une hydrolyse des complexes de fer. L'addition de l'agent de floculation produit plus de solides ordonnés, mais avec une surface spécifique inférieure.

De grands ligands chélates de fer ($[\text{Fe}(\text{PDT})_3]^{2+}$, où PDT est le 2-pyridyl-3 - diphényle- 5,6 - triazine-1, 2, 4) ont été utilisés dans l'intercalation d'une hectorite lithiée [118]. Après une intercalation des complexes PDT La distance basale augmente de $12,2$ à $35,5\text{\AA}$ pour l'hectorite pontée au $[\text{Fe}(\text{PDT})_3]^{2+}$, alors que pour l'hectorite pontée au fer, la distance basale augmente que de $3,3\text{\AA}$ seulement.

Mishra et Parida [119-123] ont utilisé des complexes tri nucléaires d'acétate de fer dans le pontage des montmorillonites naturelles et activées aux acides.

Jusqu'à 14% en poids de fer sont fixés par l'argile [119], donnant des solides intercalés avec des distances basales de $17-18\text{\AA}$ et des surfaces spécifiques de $210-280\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Des résultats similaires sont obtenus quand une montmorillonite sodique ou une montmorillonite traitée à l'acide est utilisée comme matière première, mais le Fe uptake est légèrement bas pour la montmorillonite traitée à l'acide, probablement à cause de l'altération partielle des couches de l'argile en raison du traitement à l'acide. Les distances basales indiquent clairement que l'espèce Fe est intercalée dans les couches de l'argile. En calcinant les solides intercalés à 500°C , les distances basales étaient maintenues à $17,8-18,8\text{\AA}$, suggérant qu'une interaction complexe argile stabilise la structure; des analyses

thermiques ont montré la décomposition de l'espèce intercalante en deux étapes, à 290°C et 470°C. Les spectres Mössbauer ont confirmé la présence de complexe tri nucléaire dans les couches de l'argile, mais après calcination, une formation de γ -FeOOH et Fe_2O_3 était observée. Les échantillons formés par pontage des montmorillonites activées à l'acide ont une acidité plus élevée que celle de ceux formés à partir de montmorillonite sodique. Des résultats similaires sont aussi obtenus en utilisant un mélange de complexes de fer et de chrome comme espèce intercalante [122]. Différentes quantités des deux éléments ont été fixées, dépendant du rapport dans la solution intercalante. Les distances basales dans ce cas touchent des valeurs jusqu'à 21-22Å diminuant Jusqu'à 17-18Å après calcination. Les surfaces spécifiques des solides intercalés atteignent 240-280m².g⁻¹ qui augmentent légèrement après calcination.

Des argiles Si-Fe ont été préparées récemment en employant une nouvelle stratégie [124-135] dans laquelle l'addition d'un second élément peut transmettre une charge positive aux particules du premier cation leur permettant de s'échanger avec les cations échangeables de l'argile. Jusqu'à présent pour préparer des argiles pontées à la silice à partir de solution de particules SiO_2 , la charge des particules est d'abord modifiée par addition de l'élément fer ou autres. Cependant la préparation des argiles pontées à la silice n'est pas facile car l'élément Silicium ne se polymérise pas et donc ne forme pas de polyoxocations mais forme des anions silicates qui ne sont pas sensibles à un échange de cation. Pourtant la préparation des piliers de Silicium a été réalisée par différents auteurs en utilisant des composés organométalliques ou des complexes de coordination. Malheureusement ces méthodes produisent parfois des solides irrégulièrement intercalés ou ayant une basse stabilité thermique.

Des traitements d'argiles minérales par des acides ont été largement étudiés en raison des propriétés très intéressantes des solides obtenus. De pareils traitements augmentent la surface spécifique des matériaux bruts par désagréations des particules d'argile, élimination de plusieurs impuretés minérales et une dissolution partielle de la couche externe produisant des silices amorphes. Bien qu'une activation par un acide d'une montmorillonite exige des conditions agressives, des traitements modérés sont suffisants pour une activation

des saponites ; des exemples de différentes résistances d'argiles aluminiques (montmorillonite, palygorskite) et magnésiques (sépiolite, saponite) sous traitement acide ont été présentées dans la référence [136].

Jones et ses collaborateurs ont consacré beaucoup d'effort pour une étude sur le pontage des argiles activées à l'acide. Des montmorillonites [137-148] et saponites [143] brutes ont été traitées avec des solutions d'acide sulfurique puis soumises à un pontage avec des polyoxocations d'aluminium [137-147, 1449], de Zinc [149] , et de Titane [148]. Ces solides finaux sont appelés argiles pontées activées à l'acide (PAAC_S : Pillared Acid-Activated Clays). Il a été trouvé que les argiles pontées activées à l'acide possèdent généralement des propriétés physiques et chimiques intermédiaires entre celles des argiles pontées conventionnelles (sans activation) et celles des argiles activées à l'acide (sans pontage). Jones et coll. ont étudié l'influence de l'importance de l'activation acide de l'argile d'origine sur les propriétés des solides pontés finaux. Les argiles activées à l'acide pontées (PAAC_S) fixent moins d'aluminium et ont des surfaces spécifiques plus grandes que celles des argiles en couches pontées (PILC_S). Ces résultats sont en accord avec la destruction partielle des structures disposées en couches des montmorillonites par des traitements acides et la formation d'une quantité variable de silice amorphe dépendant de l'intensité de l'attaque de l'acide. Des effets similaires pourraient être attendus quand des conditions acides sévères sont utilisées dans le procédé d'intercalation lui même. C'est le cas quand une température élevée et un bas pH sont exigés pour avantager la polymérisation des espèces Zirconium en oligomères pour piliers de montmorillonite [13, 152, 153]. Des conditions optimales d'activation consistent en l'élimination de 20 à 30 % des cations octaédriques de l'argile d'origine. En règle générale, une meilleure performance a été montrée par les argiles activées à l'acide et pontées (PAAC_S) comparativement aux argiles en couches pontées seulement (PILC_S). Ceci est expliqué en termes de développement de surface spécifique qui prend place peut être durant l'activation acide et encore mieux, aussi par le développement des sites acides de Bronsted.

Mishra et Parida [121-125] avaient aussi ponté des montmorillonites activées à l'acide avec des complexes ferriques. Les résultats obtenus par ces auteurs, à la

fois propriétés acide et texturale et comportement catalytique, étaient similaires à ceux rapportés par Jones et coll. [136-148]. Les propriétés catalytiques des PILC_s ont été liées essentiellement à leur caractère acide de Bronsted ou de Lewis. [32]. Après chauffage aux environs de 500 °C, habituellement réalisé durant une calcination afin de créer des piliers, la concentration des sites acides de Bronsted diminue d'une manière spectaculaire l'argile pontée résultante manifeste surtout une acidité du type Lewis. Donc, il y a un besoin d'augmenter l'acidité de Brönsted après le processus de pontage. Une possibilité est l'incorporation des espèces acides dans les piliers. Plusieurs oxydes tels que ZrO₃, TiO₃, Fe₂O₃ et SnO₂ sont capables de développer des sites supéracides après l'addition de petites quantités de sulfate. Une variété de techniques a été rapportée afin de greffer des ions SO₄²⁻ sur la surface des oxydes métalliques, telles que les traitements par SO₃, SO₂ ou H₂S suivis d'une oxydation [151]. Ces traitements peuvent aussi modifier les propriétés de la PILC_s dans une voie similaire à celle décrite dans la partie traitant du pontage des argiles activées aux acides. Les solides obtenus ont de l'intérêt comme catalyseur, du à leur activité dans des réactions d'hydrogénation et d'hydrotreating [77, 152-159].

Des montmorillonites pontées au Zr modifiées sulfatées, thermiquement stables, ont été synthétisées par Farfan-Torres et coll. [13,160] par addition de ZrOCl₂ et (NH₄)₂SO₄ à la suspension d'argile. Des distances basales de 16,7 Å et des surfaces spécifiques de 160 m².g⁻¹ ont été obtenues. Ces résultats sont similaires à ceux des argiles non sulfatées. Les auteurs ont trouvé une acidité spécifique de 5,85 µmole de NH₃.g⁻¹ et un rapport des sites acides de Lewis/Bronsted de 1,1 après calcination de la montmorillonite pontée au Zr modifiée et sulfatée à 400 °C comparativement à 1,60 µmole NH₃.g⁻¹ et 2,1 respectivement pour l'argile non sulfatée. Ces résultats indiquent une nette amélioration de l'acidité de Brönsted dans les montmorillonites pontées au Zr modifiées et sulfatées.

Une étude similaire a été réalisée par Katoh coll. et [161, 162]. Dans ce cas, des argiles pontées au Zr sont imprégnées avec des solutions de (NH₄)₂SO₄ et H₂SO₄. Les propriétés acide et catalytique des montmorillonites pontées au Zr

modifiées et sulfatées ont été évaluées par des réactions d'isomérisation du butène-1 et du cyclopropane et de disproportionation du diéthylsilane et diéthyltriméthylsilane.

Khalfallah Boudali et coll. [163] ont préparé des montmorillonites pontées au Ti par intercalation des espèces cationiques polymériques par hydrolyse de TiCl_4 avec HCl ou H_2SO_4 . Des distances basales et surfaces spécifiques faibles et des sites acides de Brønsted forts ont été trouvés sur des montmorillonites pontées au Ti modifiées et sulfatées que sur les non sulfatées seules. Il apparaît que la nature des espèces polymériques de Titane varie en fonction de la nature de l'acide minéral utilisé.

1.3 Oxydation des alcools

L'oxydation des alcools primaires et secondaires en composés carbonylés correspondants joue un rôle central en synthèse organique [164-166]. Des méthodes traditionnelles pour accomplir de telles transformations nécessitent l'utilisation de quantités stœchiométriques d'oxydants inorganiques, notamment des réactifs du chrome (VI) [167]. Cependant, à partir des points de vue à la fois économique et environnementale il y a une demande croissante pour des méthodes catalytiques efficaces qui emploient des oxydants propres tels que le dioxygène et les hydroperoxydes et / ou peroxydes non polluants. Pour une utilisation en synthèse chimique fine il est aussi important que de telles méthodes soient généralisées le plus possible, c. a. d, qu'elles soient efficaces avec une large gamme d'alcools qui contiennent souvent d'autres groupes fonctionnels, par exemple des doubles liaisons oléfiniques et des hétéroatomes, qui sont sensibles à l'oxydation.

Les oxydations avec des peroxydes ou hydroperoxydes, catalysées par des métaux peuvent être conventionnellement divisées en deux catégories, nécessitant respectivement des espèces peroxo métallique et oxo métallique, comme oxydant actif [168]. Ceci est illustré dans la figure 8 pour des oxydations d'alcools [169]. Au cours du chemin peroxo métallique l'ion métallique ne subit aucun changement dans son état d'oxydation durant le cycle catalytique et une

oxydation non stœchiométrique est observée en l'absence d'oxydant. Au contraire, l'itinéraire oxo métallique nécessite un changement de deux degrés (2 électrons) dans l'état d'oxydation de l'ion métallique et une oxydation stœchiométrique est observée, avec l'état oxydé, en l'absence d'oxydant. En effet il existe un test pour distinguer entre les deux mécanismes.

La voie péroxométallique est observée typiquement avec des ions des premiers métaux de transition ayant une configuration d^0 , par exemples., Mo(VI), W(VI), Ti(IV), Re(VII), qui sont des oxydants relativement faibles. La voie oxométallique est caractéristique des derniers éléments de transition et de la première rangée des éléments de transition, par exemple., Cr(VI), Mn(V), Fe(III), Os(VIII), Ru(VI) et Ru(VIII), qui sont des oxydants forts dans leurs états d'oxydation les plus élevés. Certains métaux peuvent fonctionner par l'une ou l'autre des deux voies selon le substrat, par exemple., le vanadium (V) fonctionne par une voie péroxométallique dans des époxydations d'oléfines et par une voie oxométallique dans des oxydations d'alcools [170].

Dans des oxydations aérobiques des alcools une troisième voie appelée voie hydridométallique, est possible avec les ions des derniers métaux de transition, particulièrement ceux des éléments du groupe VIII. L'étape clé implique une déshydrogénation de l'alcool, par une β -hydride élimination à partir de l'alkoxyde

du métal pour former un hydride de métal (figure 9). Ceci constitue une méthode communément employée pour la synthèse de tels hydrides métalliques.

La réaction est souvent catalysée par une base qui explique l'utilisation des bases comme cocatalyseurs dans ces systèmes. Dans le cycle catalytique l'espèce hydridométallique est réoxydée par O_2 , via une possible insertion dans la liaison M-H et une formation de H_2O_2 .

Alternativement, une espèce alkoxymétallique peut offrir un proton et la forme réduite du catalyseur, directement ou via l'intermédiaire de l'espèce hydridométallique (figure 9).

Des exemples d'ions métalliques qui fonctionnent via cette voie sont Pd^{II} , Ru^{II} et Rh^{III} .

Il est à noter l'étroite ressemblance de l'étape β -hydride élimination au cours de ce chemin avec l'étape analogue dans la voie oxométallique (voir figure 8). Certains métaux, par exemples., ruthénium, peuvent fonctionner via les deux voies et il est souvent difficile de distinguer entre les deux.

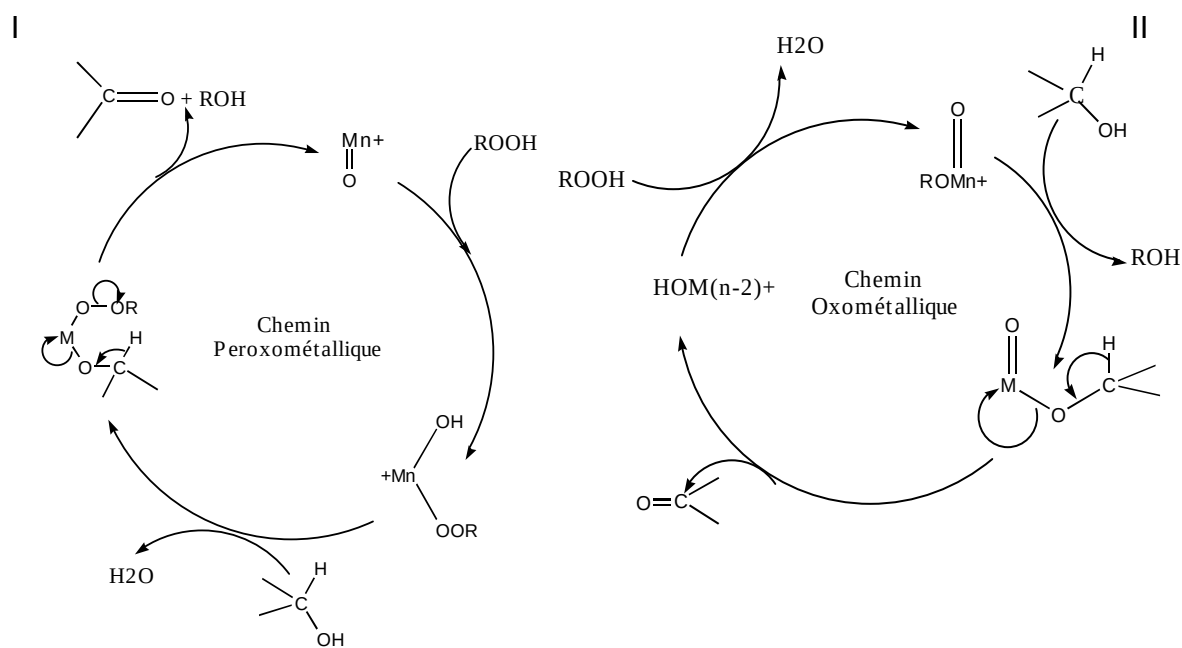


Figure 9 : oxydation des alcools par voies I et II

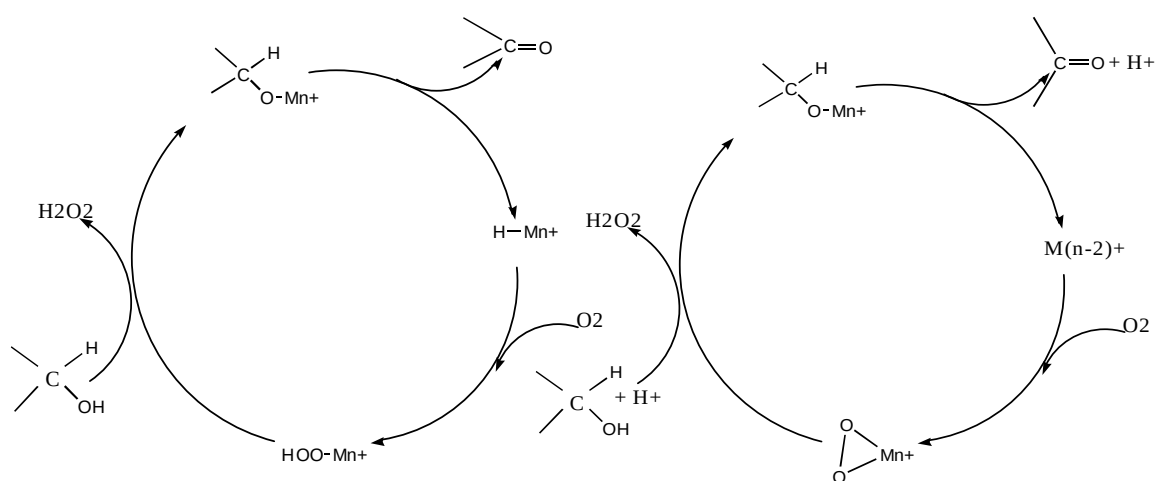


Figure 10 : Chemin hydridométallique pour une oxydation d'alcool

L'utilisation de catalyseurs appropriés a en général pour but de réaliser une réaction, par exemples une oxydation, dans des conditions opératoires moins contraignantes et de diminuer le temps de séjour. Les catalyseurs homogènes

sont généralement plus efficaces que les catalyseurs hétérogènes. Cependant, les catalyseurs homogènes ont le désavantage de nécessiter une étape de séparation chimique pour éliminer et/ou récupérer le catalyseur du milieu réactionnel alors que, pour les catalyseurs hétérogènes, une filtration suffit.

Levee et Pintar [171] ont présenté différents catalyseurs hétérogènes, à base de métaux nobles ou d'oxydes de métaux de transition, tel que le fer, pour une utilisation dans l'oxydation de polluants organiques en voie humide par l'oxygène.

Les procédés d'oxydation avancée s'effectuent à une température et une pression proches de l'ambiante et mettent en jeu un (ou des) oxydant(s) qui ne nuisent pas à l'environnement (H_2O_2 , RO_2H , O_3 , O_2 ,...) avec un catalyseur. Nous décrirons que les procédés utilisant le fer comme catalyseur:

De nombreux auteurs ont fait appel à la catalyse pour rendre les conditions de travail d'un procédé de traitement plus accessibles. L'introduction de catalyseurs dans le milieu réactionnel est un moyen prometteur de développement de la méthode d'épuration par oxydation au moyen de dioxygène en conditions subcritiques (pression et température élevée).

1.3.1 En catalyse homogène

*Bayer, en 1980 [172] a utilisé un sel ferreux dans un procédé de traitement des boues appelé Loprox. Il emploie des précurseurs de quinone provenant des boues comme activateurs. A une température de 230°C et sous une pression de 20 bars, environ 90% de la matière organique est éliminée avec une sélectivité de 60 à 65% en CO_2 . Les produits résiduels sont biodégradables.

*Des procédés utilisent du peroxyde d'hydrogène à cause de son important pouvoir oxydant même à température ambiante. La décomposition catalytique de cet oxydant en présence des ions ferreux, appelée activation du peroxyde d'hydrogène, est connue depuis plus de 100 ans. En effet, Fenton en 1894 utilisait ce système catalytique, $[\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2]$ connu maintenant sous le terme de réactif de

Fenton, pour oxyder l'acide maléique [173-174]. Il a été montré que l'efficacité du réactif de Fenton dépend d'un certain nombre de paramètres:

-Les Concentrations initiales en réactifs

La vitesse d'oxydation des composés organiques augmente avec les concentrations initiales en Fe^{2+} et H_2O_2 . Pour un large excès de peroxyde d'hydrogène, les ions ferreux sont rapidement oxydés par le peroxyde d'hydrogène en début de réaction. La vitesse d'oxydation des composés organiques est donc très rapide tant que les réactifs ne sont pas en concentration limitante. Lorsque tout le fer ferreux est oxydé en fer ferrique, la décomposition du peroxyde d'hydrogène est contrôlée par sa réaction avec Fe^{3+} qui est beaucoup plus lente que celle avec Fe^{2+} .

-Le pH du milieu réactionnel

Eisenhauer [175] a démontré que l'oxydation du phénol par le réactif de Fenton passe par un maximum d'activité à des pH compris entre 3 et 4. A ces pH, le fer ferreux est essentiellement présent sous sa forme ionique Fe^{2+} .

-La température du milieu réactionnel

Koubek [176] a constaté une meilleure activité du système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ à 125°C bien que le peroxyde d'hydrogène se décompose plus vite en dioxygène (décomposition parasite) à haute température.

Striolo et coll. [177] définissent une zone optimale de température entre 10 et 150°C , caractérisée par un excellent abattement du carbone organique total (COT) et valable pour une grande variété de composés. L'élévation de la température associée à une pressurisation du réacteur pour maintenir la phase à l'état liquide, constitue une voie prometteuse pour la dégradation des composés réfractaire à température ambiante et a donné naissance à un nouveau procédé, le procédé d'oxydation peroxydative humide (WPO :Wet Peroxide Oxidation), permettant le traitement d'effluents, non biodégradables, toxiques et pouvant contenir des métaux lourds, dont la demande chimique en oxygène (DCO) est

comprise entre 0.5 et 1.5 g.l⁻¹. Striolo et coll ont essayé d'oxyder différents effluents contenant des composés organochlorés, azotés et soufrés grâce à ce nouveau procédé et transforment les composés carbonés en dioxyde de carbone avec un rendement d'environ 90%. Une unité mobile a même été réalisée [178] utilisant comme catalyseur un mélange de métaux Fe/Cu ou Fe/Cu/Mn (systèmes catalytiques plus efficaces que le fer seul en raison d'un effet de synergie) pouvant traiter 5 m³.h⁻¹, à pH = 3, P < 6bars, T=100-130 °C, H₂O₂ étant ajouté en continu. Le réactif de Fenton peut être utilisé pour l'oxydation d'effluents industriels [179] avec un rapport molaire [H₂O₂]/Fe=10 à 50 et un pH de l'ordre de 3.

-La coordination du fer

Le fer dans l'environnement et dans les milieux biologiques est souvent présent sous forme de complexes et de chélates, ce qui peut interférer avec la réaction d'oxydation. En effet, par exemple, les ions oxalates et /ou carboxylates augmentent fortement la réaction d'oxydation de Fe²⁺ par le peroxyde d'hydrogène [178]. Ces ligands favorisent ou défavorisent, par complexation du fer, les réactions d'oxydoréduction et modifient les potentiels d'oxydation du couple Fe³⁺/Fe²⁺.

D'après Clerici [180], l'inconvénient majeur des catalyseurs organométalliques est l'instabilité chimique des ligands organiques dans des conditions oxydantes. Une dégradation compétitive de ligand porphyrine a été observée.

Liū et coll. [181] ont utilisé un complexe octaédrique de Fe(II)-1,10-phénantroline (Fe(phen)₃²⁺) comme catalyseur pour l'hydroxylation du phénol par du peroxyde d'hydrogène et montrent son efficacité par rapport à des ions Fe²⁺ (29.5% et 24.5% respectivement de conversion du phénol en 3h, à pH=7, 40°C). Ils ont montré par UV Visible et par RPE que l'ajout de peroxyde d'hydrogène à la solution aqueuse de Fe(phen)₃²⁺ change les ions Fe(phen)₃²⁺ en Fe(phen)₃³⁺. Plusieurs solvants ont été utilisés (acétonitrile, acétone et cyclohexane), mais le meilleur rendement a été obtenu en milieu aqueux.

Un certain nombre d'auteurs [182-187] utilisent le fer ferrique plutôt que le fer ferreux dans un système catalytique $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ appelé pseudo-Fenton pour plusieurs raisons :

- Un sel de fer ferrique est plus actif en oxydation du phénol qu'un sel de fer ferreux, indépendamment de la nature des anions [183].

- La décomposition du peroxyde d'hydrogène par du fer ferrique passe par un maximum à $\text{pH} \approx 3.5$, à cause de l'hydrolyse importante du catalyseur pour former une surface active colloïdale en contact du peroxyde d'hydrogène en solution [184]. Ainsi, la solubilité du fer ferrique est plus faible que celle du fer ferreux et les concentrations en formes dissoutes ne sont véritablement significatives que pour des pH inférieurs à 3.5 [185].

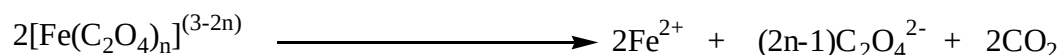
- Le fer ferrique qui est un accepteur d'électrons peut inhiber des réactions de formation de radicaux (ex. $\text{O}_2^\cdot$) du fait d'une forte compétition entre les ions Fe^{3+} et O_2 . Ce phénomène est observé dans le cas de la photodégradation de la rhodamine B dans une solution de TiO_2 colloïdal [186].

- Lors des réactions d'oxydation par le réactif de Fenton, à pH acide, les deux formes ioniques du fer sont présentes dans le milieu car les ions Fe^{2+} sont rapidement oxydés en Fe^{3+} , mais la réduction de ces derniers est très lente ou impossible dans ces conditions.

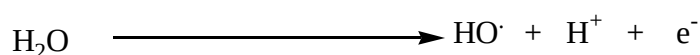
La dégradation des polluants organiques par le système de Fenton peut être accélérée par irradiation avec de la lumière UV-VIS, c'est le procédé photo-Fenton [188-192]. Avec une irradiation de longueur d'onde supérieure à 300nm, la photolyse des complexes de fer ferrique non chélaté (réaction suivante) permet de régénérer le fer ferreux (à $\text{pH}=3$) qui réagit ensuite avec le peroxyde d'hydrogène par la réaction de Fenton.



Dans le système $\text{Fe}^{3+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$, le fer ferrique est réduit sous irradiation UV selon la réaction suivante:



Une autre voie permettant de produire des radicaux $\text{HO}^\cdot$ Est la voie électrochimique par oxydation anodique ou électrooxydation [193-196]. L'ajout d'ions Fe^{2+} et de peroxyde d'hydrogène à ces procédés entraîne une minéralisation plus rapide de l'aniline. Ce phénomène est lié à l'action combinée des radicaux $\text{HO}^\cdot$ produits par oxydation de l'eau et du procédé de Fenton, c'est le procédé électro-Fenton.



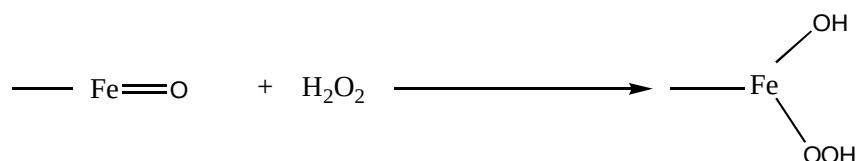
Le procédé photoélectro-Fenton utilise en plus un rayonnement UV pour augmenter la concentration en Fe^{2+} régénérés à partir des ions Fe^{3+} .

1.3.2. En catalyse hétérogène

L'oxydation par H_2O_2 a été réalisée selon plusieurs systèmes:

Oxydation en présence de fer supporté

-Al-Hayek et Doré [197] ont étudié l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante en présence de fer supporté sur alumine et ont montré que la calcination du catalyseur stabilise le fer sur la surface, l'activité catalytique étant toutefois plus importante en présence de fer passé en solution. La vitesse de disparition des deux réactifs augmente considérablement en présence de polyhydroxybenzènes (catéchol, hydroquinone). Ces auteurs ont proposé un mécanisme radicalaire faisant intervenir les radicaux $\text{HO}^\cdot$, et des mécanismes non radicalaires impliquant une réaction à la surface du catalyseur entre les molécules organiques adsorbées et les entités oxydantes formées par complexation du fer avec le catéchol ou l'hydroquinone (réaction d'Hamilton).



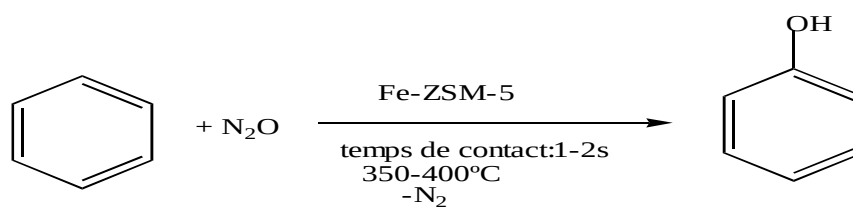
- Un gel de silice a été choisi par Tagawa et coll. [198], pour son efficacité dans des conditions non aqueuses, comme support du fer, pour l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène du benzène en phénol dans l'acétonitrile. Ils ont montré que l'activité du catalyseur pour cette réaction est liée à son acidité. Pour que les réactions d'oxydation aient lieu il faut que le fer puisse changer de degré d'oxydation, pour cela un réducteur, le catéchol, est ajouté au milieu réactionnel. Il va jouer en outre le rôle de ligand stérique afin d'éviter les réactions de terminaison conduisant à la formation de dimères (phénomène observé lors de l'oxydation en phase homogène). Le contrôle de l'état d'oxydation du fer par colorimétrie en présence de $K_3Fe(CN)_6$ ou $K_4Fe(CN)_6$, montre que quel que soit l'état d'oxydation du fer dans le sel précurseur de départ, les deux ions fer(II et III) sont toujours présents dans le catalyseur même en l'absence de catéchol. Tagawa et coll ont montré que le fer supporté sur la silice est responsable de l'activité catalytique car le nombre de rotations (rapport entre le nombre de moles de phénol formées et le nombre de moles d'ions métalliques du catalyseur) mesuré est supérieur à l'unité.

Hydroxylation en présence de zéolithes

- Centi et coll. [199] ont comparé l'activité de $Fe^{III}/ZSM5$ à celle obtenue par la catalyse homogène pour l'oxydation d'acides carboxyliques par le peroxyde d'hydrogène. En présence de $Fe/ZSM5$, la conversion de l'acide propionique est de 72% au bout d'une heure de réaction alors qu'elle n'est que de 43% en phase homogène avec du fer ferrique en solution. Mais la conversion du peroxyde d'hydrogène (en radicaux $HO\cdot$ ou en produits secondaires H_2O et O_2) est deux fois plus importante pour le catalyseur hétérogène que pour le catalyseur homogène. De plus il a été trouvé que la catalyse hétérogène, contrairement à la catalyse homogène, n'est pas sensible à la valeur du pH. Le maximum d'activité pour la conversion de l'acide propionique par des ions Fe^{3+} est obtenu pour des valeurs de pH aux alentours de 4. A $pH > 5.5$, le fer commence à précipiter en hydroxyde de fer, s'accompagnant d'une augmentation de la décomposition parasite du peroxyde d'hydrogène.

Les meilleures conditions opératoires pour l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur Fe-ZSM-5 ont été définies par Fajerwerg [200] : $P = 10^5$ Pa, $T = 90^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, rapport stoechiométrique en $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.5$, $m_{\text{Fe-ZSM-5}} = 0.47\text{g.l}^{-1}$.

-Un intéressant nouveau développement est l'application de l'oxyde nitreux comme oxydant sélectif. Sa première application peut être pour la production du phénol à partir du benzène, catalysée par une zéolithe Fe-ZSM-5. [201]. Ceci représente la dernière étape de l'évolution de la production du phénol à partir du processus classique en démarrant de l'acide benzène sulfonique ou chlorobenzène, jusqu'au clivage acido-basique de l'hydroperoxyde de cumène et l'oxydecarboxylation de l'acide benzoïque catalysée par du cuivre (Dow process), vers l'oxydation directe du benzène.



-D. C. Sherrington et coll. [202] ont étudié l'oxydation du cyclohexène par le TBHP sous condition aérobie en présence de complexe de fer supporté par une résine polybenzimidazole (PBI). Le complexe PBI-Fe induit surtout une oxydation allylique produisant du cyclohexénol et cyclohexènone. L'oxygène de l'air ambiant fonctionne comme un co-oxydant très actif avec ce catalyseur. En effet, à la fois la

vitesse de formation des divers produits de l'oxydation, et la conversion de chacun d'eux sont exactement pareilles à celles trouvées avec le catalyseur cuivre supporté par du PBI (PBI-Cu) sous les mêmes conditions. Il semblerait donc que la plupart des mécanismes sans radicaux impliqués ont un équilibre similaire avec les deux catalyseurs PBI-Cu et PBI-Fe. Des complexes de fer ont été énormément étudiés avec le dioxygène [203] et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ [1-3] comme oxydant et les résultats observés ici avec O_2 / TBHP montrent être très similaires. Seulement, l'apparition du peroxyde de *t*-butylcyclohexène-2-yl à partir du TBHP caractérise cette réaction comme étant différente de celle du système $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$. Quoique le système Fe(II)

Fe(III) est presque tout à fait impliqué comme catalyseur de fer à bas poids moléculaire, l'espèce Fe(IV) et même Fe(V) peut jouer un rôle transitoire.

-Tebello Nyokong et coll [204] ont utilisé des complexes de fer ($\text{Cl}_{16}\text{PcFe}^{\text{II}}$) et $([\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSPc}]^{4-})$ comme catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexane utilisant du (TBHP), (m-CPBA) et peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Une catalyse utilisant $(\text{Cl}_{16}\text{PcFe}^{\text{II}})$ a été performante dans un mélange de deux solvants (DMF : DCM 3: 7). Pour le catalyseur $([\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSPc}]^{4-})$, un mélange eau: méthanol (1:9) a été employé. Les produits de la catalyse sont cyclohexanone, cyclohexanol et cyclohexanediol. Les rendements relatifs des produits dépendent des oxydants et des catalyseurs. Le TBHP a été trouvé être le meilleur oxydant étant donnée qu'une destruction minimale du catalyseur et une sélectivité élevée en produits soient observées quand cet oxydant est employé. Le mécanisme de l'oxydation du cyclohexane en la présence du $(\text{Cl}_{16}\text{PcFe}^{\text{II}})$ et $([\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSPc}]^{4-})$ implique l'oxydation de ces catalyseurs, formant l'espèce Fe(III)phtalocyanine comme intermédiaire. Des rendements élevés ont été observés quand du $([\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSPc}]^{4-})$ est utilisé comme catalyseur, qui est plus soluble que le phtalocyanine de fer perchloré.

-V.R. Choudary et coll [205]. Ont évalué la performance des catalyseurs solides Mg-Fe, Mn-Fe, Co-Fe, Ni-Fe layered double hydroxydes (LDH) et / ou hydroxydes mixtes (HD), au cours de l'oxydation en phase liquide de l'alcool benzylique en benzaldéhyde utilisant TBHP comme agent oxydant en l'absence de solvant. Les solides LDH contenant Mn, et Co montrent une bonne activité

catalytique dans l'oxydation et donc ceux sont des catalyseurs prometteurs pour les oxydations sans solvant de l'alcool benzylique en benzaldéhyde.

-Des réactions d'oxydation ont été étudiées sur des catalyseurs supportés sur des zéolithes mais les résultats n'ont pas été ceux escomptés à cause de la taille limitée des pores de ces catalyseurs, qui rend difficile la diffusion des substrats et des produits à l'intérieur de la zéolithe. Liu et coll. [206] proposent alors d'utiliser des solides mésoporeux tels que la MCM-41 de diamètre de pore pouvant être ajusté de 1.8 à 20 nm. Ces tamis moléculaires mésoporeux possèdent des canaux uniformes et réguliers mais aussi une grande surface spécifique, pouvant servir de support à des complexes métalliques. Ces auteurs ont utilisé le fer(II)-8-

quinolinol/MCM-41 comme catalyseur pour l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. Le nombre de rotation est deux fois plus important pour fer (II)-8-quinolinol/MCM-41 (TOF: 34h^{-1}). Cette augmentation est due à la concentration des substrats dans les canaux de la MCM-41. Ce catalyseur présente une très bonne stabilité, il a été utilisé durant avec peu de diminution de l'activité catalytique, la conversion du phénol au dixième test étant encore de 85% de celle obtenue au premier test.

Oxydation en présence d'argiles pontées

-Abdellaoui [207] a étudié l'activité catalytique de différentes argiles naturelles comme les sméctites et montmorillonites ou synthétiques comme la laponite, pontées par des espèces aluminiques (Al_{13}) ou mixtes (Al-Fe) dans l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante et pression atmosphérique. L'incorporation de ces espèces permet d'augmenter la surface spécifique ainsi que la distance interlamellaire. Les argiles pontées par (Al-Fe) [208], conduisant à l'élimination totale du phénol avec un abattement de COT de 90%, sont plus actives que celles pontées par (Al-Cu) (50% d'abattement de COT) [209]. Cet auteur a démontré l'effet bénéfique de l'oxygène ajouté au peroxyde d'hydrogène sur la vitesse d'élimination du phénol et d'abattement du COT, sans toutefois en augmenter la valeur maximale.

-M. A. Centeno et coll. [210] ont testé une série de catalyseurs d'or supporté sur des bentonites pontées au fer, cérium, et aluminium dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en l'absence et en présence d'eau dans le groupe après préparation et caractérisation. Le processus de pontage de la bentonite naturelle a pour résultat une augmentation de la microporosité et la surface spécifique du solide. Dans les échantillons d'or, des arrangements sphériques des particules d'or de 2-4 nm autour d'une seule particule centrale de 4-5 nm ont été observés, le catalyseur ayant une particule d'or de taille moyenne de 2.2 nm. Tous les catalyseurs d'or sont très actifs, ceux modifiés avec du fer et cérium étant les meilleurs. L'introduction du fer et du cérium par pontage augmente les performances catalytiques des solides d'or finaux. Les atomes de

fer introduits sont des centres accessibles et actifs pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone gazeux, bien que le cérium seul fasse promouvoir l'activité catalytique des atomes de fer et d'or. L'activité des catalyseurs augmente en présence d'eau dans le groupe des réactifs à des températures plus basses que 120 °C. A température ambiante, l'activité catalytique augmente continuellement avec la concentration de l'eau gazeuse jusqu'à 6700 ppm.

-Molina et coll. [211] ont modifié une bentonite colombienne par intercalation de solutions de polyhydroxyaluminiques contenant Fe^{3+} et Ce^{3+} . Ces auteurs ont montré qu'une addition de ces solutions mène à la formation des argiles pontées avec des propriétés catalytiques importantes dans trois réactions d'impact environnemental:

- *Oxydation du phénol dans un milieu aqueux dilué

- *Oxydation du monoxyde de carbone en phase gazeuse.

- *Oxydation du propanol-2 en phase gazeuse.

Les tests catalytiques ont révélé l'activité des espèces de fer introduites et l'effet promoteur du cérium sur leur activité. Les résultats des analyses par diffraction des rayons X et par microscopie à transmission électronique ont indiqué, respectivement, la formation de nanoparticules d'oxyde à l'intérieur et à l'extérieur des espaces intercouche de la structure de l'argile minérale. L'analyse par spectroscopie Mössbauer a révélé la présence d'oxydes de fer avec un état d'oxydation +3 et une structure d'hématite sur les solides.

CHAPITRE 2 PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Introduction

Les argiles pontées au métal représentent une classe particulièrement importante de catalyseurs dont les performances sont étroitement liées à leur composition, acidité, stabilité thermique, ainsi qu'à leur structure microporeuse. La partie expérimentale sera consacrée à l'élaboration et caractérisation des catalyseurs à base de fer seul ou en mélange avec de l'aluminium dans des rapports variables par la méthode d'intercalation d'une argile algérienne au moyen de cations polyoxométalliques puis calcination des matériaux obtenus. Elle fera aussi l'objet d'évaluation des propriétés catalytiques des solides préparés au cours de la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 par de l'hydroperoxyde du butyle tertiaire par une analyse chromatographique en phase gazeuse des composés formés et des réactifs restants notamment l'alcool. L'activité catalytique de ces argiles pontées sera comparée à celle de l'argile purifiée et homoionisée non pontée

2.2 Préparation des catalyseurs

La préparation des catalyseurs nécessite d'abord une purification de la terre argileuse suivie d'une intercalation de l'espèce pontante puis d'une calcination de l'argile intercalée :

2.2.1 Purification de l'argile

2.2.1.1 L'échantillon de terre

La matière première utilisée est une terre appelée bentonite provenant du gisement de M'zila situé au Nord-Ouest de Mostaganem à l'ouest de l'Algérie, dont la composition chimique, à l'état brut, est donnée dans le tableau 3.

Nous la nommerons par la suite AMB, pour Argile de M'zila Brute

Tableau 3 : Composition chimique de l'argile brute de M'zila en % Poids

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
%	65,2	17,2	2,1	3,1	1,2	2,1	0,6	0,2	/	8,2

PAF : Perte au feu à 900°C

Réf : Khallaf et coll, Microporous Mater., vol 8, 1997, pp 141-150.

2.2.1.2 Traitement préliminaire

La bentonite brute subit un traitement préliminaire appelé traitement par homoionisation, afin d'extraire et de purifier l'argile contenue dans cette terre et de l'utiliser comme support catalytique, c'est la Montmorillonite sodique notée montm-Na et que nous nommerons par la suite AMP, pour Argile de M'zila Purifiée. Pour cette raison il est indispensable de :

- Eliminer toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,...).
- Remplacer tous les cations échangeables par des ions sodium.
- Choisir des fractions granulométriques de taille inférieure à 2µm.

La récupération de la fraction composée de grains de diamètre inférieur à 2µm est l'étape la plus déterminante dans la purification de l'argile et la plus satisfaisante pour obtenir un minéral argileux dépourvu des impuretés cristallines appelées minéraux non argileux.

Le principe de ce fractionnement granulométrique par sédimentation est basé sur la loi de Stokes : Le mouvement des particules d'argile (considérées sphériques) au cours de la décantation, est uniforme si la résistance subie par celles-ci est équilibrée par leur poids apparent.

L'expression de la loi est :

$$3. \pi \eta d V = 1/6. \pi d^3 (\rho_p - \rho_s) g$$

Avec : η : viscosité dynamique de la suspension montmorillonitique en Poise

r : rayon de la particule d'argile

V : vitesse du mouvement uniforme de la particule d'argile

ρ_p et ρ_s : densités respectives de la particule d'argile et de la suspension

d : diamètre de la particule d'argile

De l'expression de la loi, nous déduisons l'expression de la vitesse de la particule :

$$V = (\rho_p - \rho_s) g d^2 / 18 \eta$$

La hauteur parcourue par la particule d'argile est donnée par l'expression suivante :

$$H = (\rho_p - \rho_s) g d^2 t / 18 \eta = K t,$$

K étant une constante qui dépend de la température de la suspension argileuse car η et ρ_s sont fonction de la température

Donc pour une fraction de particules de diamètre donné, la connaissance de leur vitesse de sédimentation à une température donnée permet de déterminer la hauteur parcourue par ces particules pendant une durée donnée. Par exemple, la hauteur parcourue par une particule de diamètre $d = 2\mu\text{m}$ est $h = 10.0\text{cm}$ pour une température de la suspension argileuse de 20°C . Un tableau donnant, en fonction de la température, la profondeur de prélèvement de la fraction de grains de diamètre inférieur à $2\mu\text{m}$ a été établi.

Le procédé de purification comprend :

-La dispersion

L'échantillon de bentonite naturelle est dispersé dans un certain volume d'eau distillée en proportion (0,4% p/p). La suspension obtenue subit une homogénéisation complète par agitation pendant 3 à 4h.

-L'homoionisation sodique de la bentonite dispersée

La bentonite dispersée subit plusieurs traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium molaire afin d'assurer le remplacement complet des cations échangeables contenus dans la structure de l'argile par des ions sodium. Le mode opératoire consiste à remplacer l'eau surnageante, après décantation de la suspension bentonitique, par un volume de solution molaire de

chlorure de sodium. La suspension ainsi obtenue est soumise à une agitation pendant 4 heures puis à une décantation. L'opération est répétée plusieurs fois.

-Lavage de la montmorillonite sodique

La bentonite homoionique sodique ainsi obtenue est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à élimination complète du chlorure de sodium en excès c'est-à-dire jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif.

-Récupération de la fraction granulométrique inférieure à 2 μ m

La suspension montmorillonitique est mise dans des éprouvettes graduées de capacité de 2l, lesquelles sont gardées à température ambiante. Après huit heures de repos, la fraction montmorillonitique composée des particules de taille inférieure ou égale à 2 μ m est récupérée par aspiration du volume correspondant aux dix premiers centimètres, à l'aide d'une pipette Robinson – Köhn, profondeur dictée par la loi de Stokes. La fraction restante après aspiration est agitée. L'opération est répétée autant de fois que possible jusqu'à récupération complète de la fraction argileuse.

-Elimination des sels

Pour des considérations liées au rendement de l'opération d'élimination des sels, on était obligé de procéder en 3 étapes :

*Lavage de la montmorillonite sodique

La fraction récupérée précédemment est lavée à l'eau distillée afin d'éliminer la majorité des sels.

*Séparation de la montmorillonite sodique

La montmorillonite lavée est séparée par centrifugation à grande vitesse (3200 tr / mn) pendant 15 mn.

*Elimination des sels résiduels

Le traitement par dialyse de la montmorillonite sodique obtenue après centrifugation a pour but de parfaire sa purification. L'argile est mise dans des sacs en Cellophane (acétate de cellulose) que l'on laisse séjourner pendant sept jours dans des récipients remplis à moitié d'eau distillée laquelle est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

.Elimination de l'eau

La montmorillonite sodique débarrassée des sels est séchée dans une étuve réglée à 40°C, pendant 72 heures.

2.2.2 Préparation des solutions pontantes

Des solutions contenant des cations polyhydroxyferriques et polyhydroxyaluminiques (HFA) ayant des rapports Fe/Al différents sont préparées selon la méthode B optimisée par les travaux établis par Zhao et coll. [212] à partir de deux solutions étalon de base :

*Une solution de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.43M

*Une solution de chlorure d'aluminium AlCl_3 , 0.1M.

Le protocole opératoire est le suivant:

.Une quantité mesurée de solution aqueuse d' AlCl_3 , 0.1M est graduellement additionnée à une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.43M.

.Les solutions résultantes ayant des rapports Fe/Al différents.

.Une solution de Na_2CO_3 , 0.75M est à ce moment là ajoutée à ces différentes solutions à une vitesse d'environ 4ml/mn avec une agitation constante jusqu'à l'obtention d'un rapport final $\text{OH}/(\text{Fe}+\text{Al})$ de 2.

.Les solutions résultantes sont laissées au repos pendant deux semaines et ensuite laissée mûrir à 120°C pendant 4 heures avant utilisation dans l'opération d'intercalation.

2.2.3 Synthèse des argiles pontées

2.2.3.1 Intercalation de l'agent pontant

Elle comporte les étapes suivantes:

-La dispersion

L'échantillon de support catalytique (3.0g de montm-Na) est dispersé dans 1000 ml d'eau distillée par agitation mécanique.

-L'intercalation de l'argile par les cations polyhydroxymétalliques

Des solutions (HFA) de quantité égale, préparées selon la méthode B de Zhao et coll. [212] sont utilisées comme réactifs intercalants pour obtenir un rapport de 10 mmoles de Al et /ou Fe par gramme d'argile. Après réaction complète (usuellement 1-2 heures), le produit est laissé au repos en contact avec la solution pendant 16h. Le produit précipité est à ce moment là séparé de la solution par centrifugation, lavé à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit débarrassé des chlorures, puis séché à l'air à 120°C.

Tableau 4 : Conditions de préparation des solutions intercalantes

Rapport [Fe]/ [Al]	∞	1/5	1/2	4/5	1	6/5	2	5
[Fe] (mmoles / g d'argile)	10	2	10/3	40/9	5	60/11	20/3	50/6
[Al] (mmoles / g d'argile)	0	8	20/3	50/9	5	50/11	10/3	10/6
V _{Fe} (ml) 0.43M	23,3	4,6	7,8	10,3	11,6	12,6	15,5	19,3
V _{AL} (ml) 0.10M	0	33,3	26,7	22,2	20	18,2	13,3	6,7
V _{Na2CO3} (ml) 0.75M	80	80	80	80	80	80	80	80

2.2.3.2 Pontage des argiles intercalées par calcination

Le pontage des argiles intercalées par traitement thermique est la méthode d'activation la plus simple. Elle est réalisée dans un four de type LINN-ELEKTRO-THERM et consiste à calciner la montmorillonite intercalée aux polyoxocations à l'air jusqu'à une température de 300°C avec une montée de température faible d'environ 5°C/mn sous un flux d'oxygène de 5l/h. Cette opération permet :

- .La destruction de certaines impuretés telles que les nitrates et carbonates
- .L'obtention des sites acides de Lewis par élimination des eaux constituant de l'argile et des groupements hydroxyles restants.

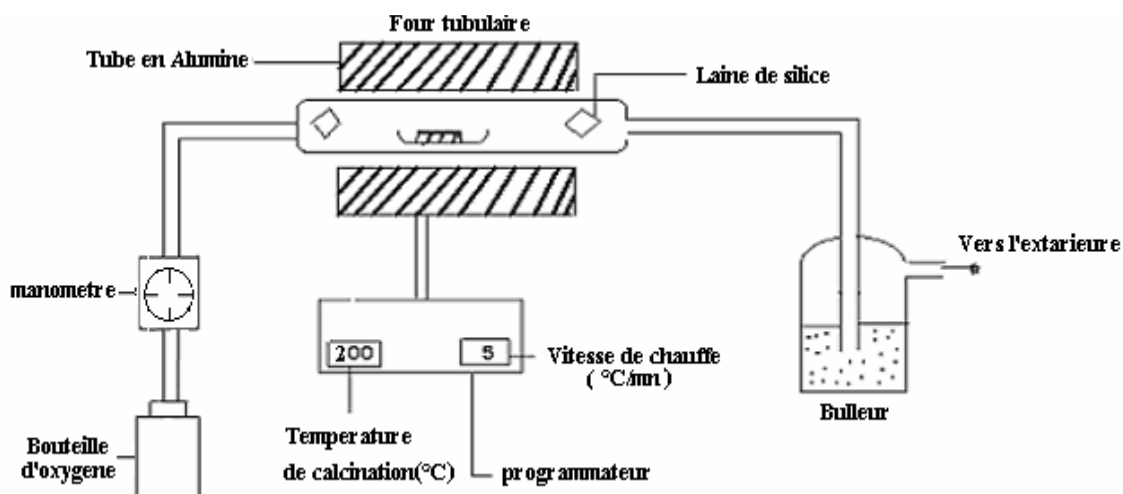


Figure 11: Dispositif expérimental d'activation

2.2.4 Nomenclature des catalyseurs préparés

2.2.4.1 Le catalyseur AMA

Le catalyseur AMA (Aluminium M'zila Argile) est, comme son nom l'indique, l'argile de M'zila purifiée AMP, pontée par les seules espèces d'Aluminium (type Al_{13})

2.2.4.2. Le catalyseur FMA

Le catalyseur FMA (Fer M'zila Argile) est, l'argile de M'zila purifiée AMP, pontée par les seules espèces de Fer.

2.2.4.3 Les catalyseurs FAMA

Les catalyseurs FAMA (Fer-Aluminium M'zila Argile) sont des solides obtenus par pontage de l'argile de M'zila purifiée AMP, par les espèces mixte Fer-aluminium. Ces solides se distinguent les uns des autres par le rapport

R=Fe/Aluminium des solutions intercalantes utilisées dans la préparation de chacun d'eux.

2.3 Techniques de caractérisation des catalyseurs préparés

2.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X donne des informations sur la structure cristalline des catalyseurs solides.

2.3.1.1 Principe

La méthode consiste en la diffraction, par un cristal, d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ et d'angle d'incidence θ , dans le but de déterminer la distance d_{hkl} entre les plans réticulaires selon l'expression de la loi fondamentale de la radiocristallographie (ou loi de Bragg):

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

d_{hkl} étant la distance inter réticulaire (ou inter lamellaire).

A partir de la valeur de l'inclinaison incidente obtenue expérimentalement, on peut déterminer la distance entre les plans réticulaires.

2.3.1.2 Mesure

Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec un diffractomètre XPERT-PRO du Centre de Recherche et Développement de Sonatrach-Boumerdes, équipé d'une anode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha}=1,5406\text{\AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite. L'enregistrement des spectres a été réalisé avec un pas de $0,04^\circ/2\theta$, dans l'intervalle 2θ de 2 à 50° .

2.3.2. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à transformé de Fourier (IR-TF)

Cette technique nous permet d'obtenir des renseignements (structure, pontage ...) concernant les argiles utilisées.

2.3.2.1 Principe

La méthode consiste en l'absorption, par une substance (échantillon du catalyseur préparé) d'un faisceau de rayons Infrarouges de fréquence f d'intensité I_0 à l'entrée du cristal et I à la sortie. Le rapport $T = I / I_0$, de valeur inférieure ou égale à l'unité, est la transmission et est fonction de la fréquence.

2.3.2.2 Mesures

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre de type NICOLET. Afin de pouvoir déceler des bandes fines dans le domaine des faibles nombres d'ondes, il a fallu diluer les échantillons à analyser dans du bromure de potassium dans un rapport de 1/250.

2.3.3 Mesure de surface spécifique par la méthode B.E.T

2.3.3.1. Principe

Le modèle B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) permet la détermination des aires spécifiques des catalyseurs solides par adsorption d'azote à -196°C . Les molécules adsorbées sont continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. A l'équilibre, sous une pression donnée, lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, la surface du solide est partiellement ou complètement recouverte de molécules adsorbées. La surface spécifique est calculée en déterminant la quantité d'azote nécessaire à la formation d'une monocouche, en considérant qu'une molécule d'azote occupe une surface de $16,2\text{\AA}^2$.

2.3.3.2. Mesures

L'appareil utilisé pour ces mesures est un Quanta chrome Instrument-Quantachrome Nova Automated Gas Sorption System Report Nova for Windows®1.12 du Centre de Recherches et Développement de Sonatrach-Boumerdes. Le catalyseur est préalablement dégazé à 140°C sous vide pendant 16 heures.

2.4. L'étude catalytique

Dans cette partie, nous allons étudier l'activité catalytique des catalyseurs solides préparés et caractérisés auparavant au cours de la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 par l'hydroperoxyde de *tert*-butyle à température proche de l'ambiante, sous pression atmosphérique et en leur présence. Pour valider les résultats de l'étude, nous nous intéresserons à la catalyse homogène avec une solution de Fe(III).

2.4.1 Réaction d'oxydation de l'hexanol-1

2.4.1.1 Conditions de réaction

La réaction d'oxydation catalytique de l'hexanol-1 est réalisée à pression atmosphérique dans un réacteur de 250 ml en verre Pyrex, matériau inerte vis à vis de la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle et de l'oxydation de la matière organique.

La présence d'un agitateur magnétique permet d'avoir une agitation efficace.

L'élimination de l'oxygène de l'atmosphère réactionnelle est réalisée à l'aide d'alimentation en gaz Azote ou Argon que l'on fait barboter dans la solution.

2.4.1.2 Mode opératoire

Le protocole opératoire est le suivant;;

*Le catalyseur solide (10.1mg représentant 1/20 de la quantité de l'alcool) est mis dans 0.46mmole d'hexanol-1.

*Le mélange est mis sous agitation mécanique continue à l'aide d'un agitateur magnétique et sous une atmosphère inerte par barbotage en son sein d'azote pendant une demi-heure. La température du mélange est maintenue à 50°C au moyen d'un bain d'huile.

*Après l'homogénéisation, l'hydroperoxyde de *tert*-butyle est ajouté en excès (quantité égale à quatre fois celle de l'alcool) au mélange précédent.

*Un volume de solvant CH_2Cl_2 est ajouté ensuite au mélange obtenu jusqu'à un volume réactionnel de 5 ml.

*Le mélange réactionnel est gardé sous pression atmosphérique et à une température proche de l'ambiante pendant 8 heures

*Après le temps de réaction, une quantité d'octane (0.46mmole) est ajoutée pour être utilisé comme étalon interne, puis une filtration du mélange hétérogène est réalisée pour récupérer le filtrat pour des analyses chromatographiques de l'alcool et des produits de la réaction.

2.4.1.3. Appareillage

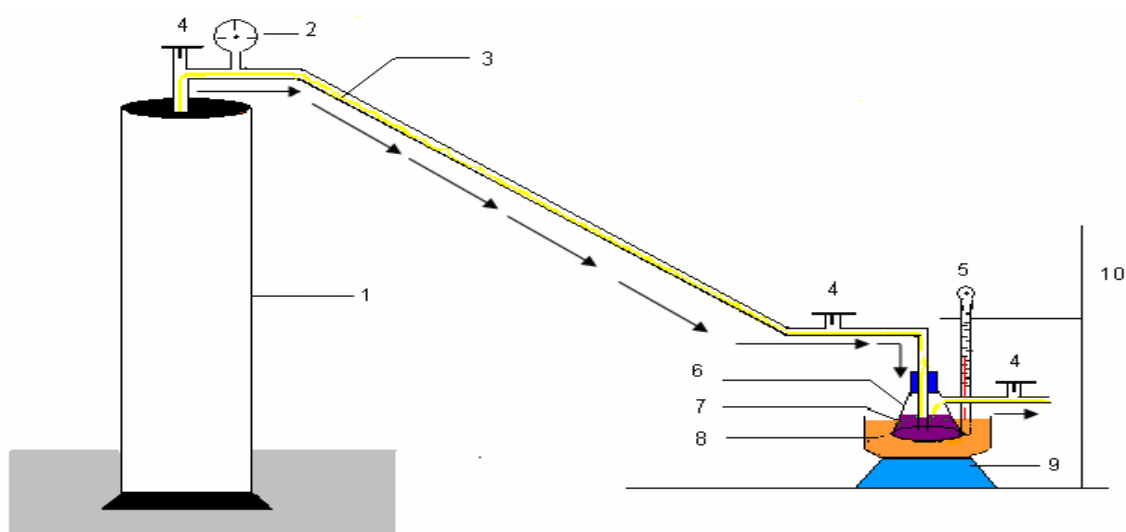


Figure 12 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de l'hexanol-1

- | | |
|--|---|
| 1- Bouteille d'Azote. | 2- Manomètres. |
| 3- Tube à dégagement du gaz sortant de la bouteille. | 4- Robinet à deux voies. |
| 5- Thermo-couple. | 6- Réacteur en verre pyrex de capacité de 250ml |
| 7- Mélange réaction | 8- Bain d'huile. |
| 9- Plaque chauffante | 10- Pince. |

2.4.2. Analyse chromatographique du filtrat

Les concentrations de l'héxanol-1 et des produits de son oxydation par l'hydroperoxyde de *tert*-butyle en présence des catalyseurs fabriqués auparavant sont mesurées par des analyses chromatographiques en phase gazeuse.

2.4.2.1. Technique d'analyse chromatographique

-Appareillage

La séparation des produits du filtrat est réalisée par chromatographie capillaire. L'appareil utilisé pour l'identification de nos produits, est un chromatographe SCHIMADZU type GC-17A, muni d'une colonne capillaire O.V.1701 de 25m de longueur et de 0.2mm de diamètre interne (figure 13).

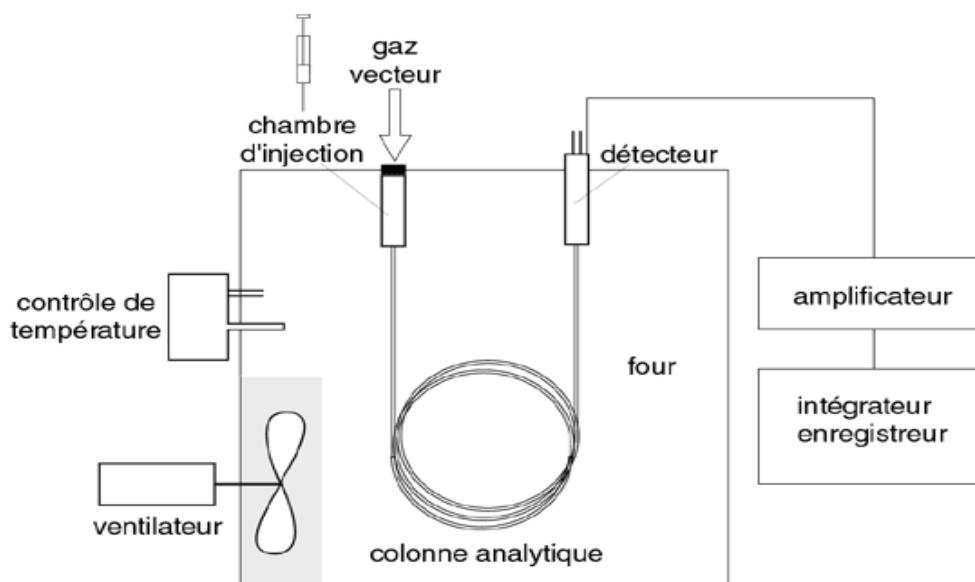


Figure13: Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

-Conditions opératoires de l'analyse

- 1) Programmation de la température : 30°C pendant 4mn, puis élévation jusqu'à 160°C à raison de 4°C/ mn.
- 2) Température d'injection : 200°C
- 3) Température de détection : 220°C
- 4) Débit : 3ml / mn
- 5) Pression : 120 KPa
- 6) Atténuation : 4
- 7) Volume du mélange réactionnel injecté : 2µl

-Méthode de l'analyse quantitative

Nous avons adopté pour l'analyse quantitative la méthode d'étalonnage interne avec gamme d'étalonnage:

Principe de la méthode

En ajoutant l'étalon interne à la même concentration dans les solutions témoins de la gamme et de l'échantillon, il est possible d'exprimer la concentration de l'échantillon en fonction des surfaces des pics chromatographiques.

Réalisation de l'étalonnage interne

Chaque point de la gamme correspond à une solution témoin dans laquelle l'étalon interne est dissous à une concentration C_E . Dans l'échantillon, l'étalon est également dissous à la concentration.

	Sol.1	Sol.2	...	Sol.n	Ech
Concentration en soluté C_T	C_1	C_2	...	C_n	C_{ech}
Concentration en étalon C_E	C_E	C_E	...	C_E	C_E

Pour chacune de ces solutions, on mesure les aires S_T et S_E . On trace ensuite la courbe C_T/C_E en fonction de S_T/S_E .

2.4.2.2 Exploitation des chromatogrammes d'analyse

Mesure des aires des pics S_{alc} , S_{ald} et S_T

Les aires des pics de l'hexanol-1 restant et de l'un des produits de son oxydation à savoir l'hexanal sont obtenues à partir des chromatogrammes d'analyse du mélange réactionnel après réaction pour chaque catalyseur testé.

Calcul du taux de conversion de l'hexanol-1

Le taux de conversion de l'hexanol-1 est sa quantité convertie C_{alc} par rapport à sa quantité initiale C_0

$$\% \text{ conversion} = (C_{alc} / C_0) \times 100$$

Avec : $Calc = C_0 - C_r$ et C_r est la quantité d'alcool restant après réaction.

Connaissant la concentration de l'hexanol-1 restant après réaction C_r , on peut calculer le taux de conversion de l'alcool étant donné que la concentration de l'étalon interne C_E reste égale à la concentration initiale de l'alcool C_0 .

A partir des aires des pics de l'hexanol-1 restant déterminées des chromatogrammes ainsi que de l'équation de la courbe d'étalonnage interne relative à ce produit, on pourra calculer :

*La quantité d'alcool restant après réaction C_r ,

*Puis la quantité d'alcool qui est transformé $C_{alc} = C_0 - C_r$

*Et enfin le taux de conversion $\% \text{ conversion} = 100 \times [(C_0 - C_r) / C_0]$

$$\text{Soit : } \% \text{ conversion} = 100 \times (1 - C_r / C_0).$$

Calcul de la sélectivité d'un produit

Le rendement de la réaction en un produit de la réaction, est sa quantité produite C_p par rapport à la quantité du substrat convertie $C_0 - C_r$.

$$\text{Sélectivité} = [C_p / (C_0 - C_r)] \times 100$$

A partir des aires des pics du produit considéré, déterminées des chromatogrammes ainsi que de l'équation de la courbe de l'étalonnage interne correspondante, on pourra calculer :

*La quantité du produit formé après réaction C_p ,

*Puis la sélectivité en ce produit, connaissant la quantité d'alcool transformée C_r .

CHAPITRE 3 RESULTATS ET COMMENTAIRES

3.1 Analyse au moyen de la diffraction des rayons X

3.1.1 Résultat

3.1.1.1 Spectres DRX des échantillons AMB, AMP, AMA

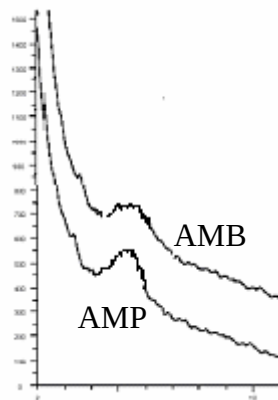


Figure14: Spectre DRX des solides
AMB, AMP

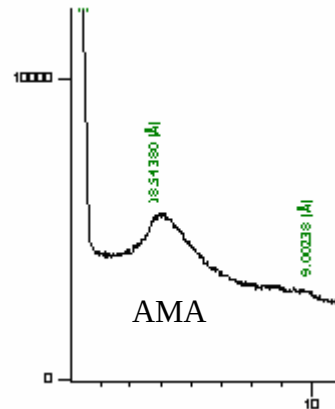


Figure15: Spectres DRX du catalyseur
AMA

C: calcite,	K: kaolinite,	Mi: mica,	Ill: illite,	F: feldspath,	Qz: quartz
-------------	---------------	-----------	--------------	---------------	------------

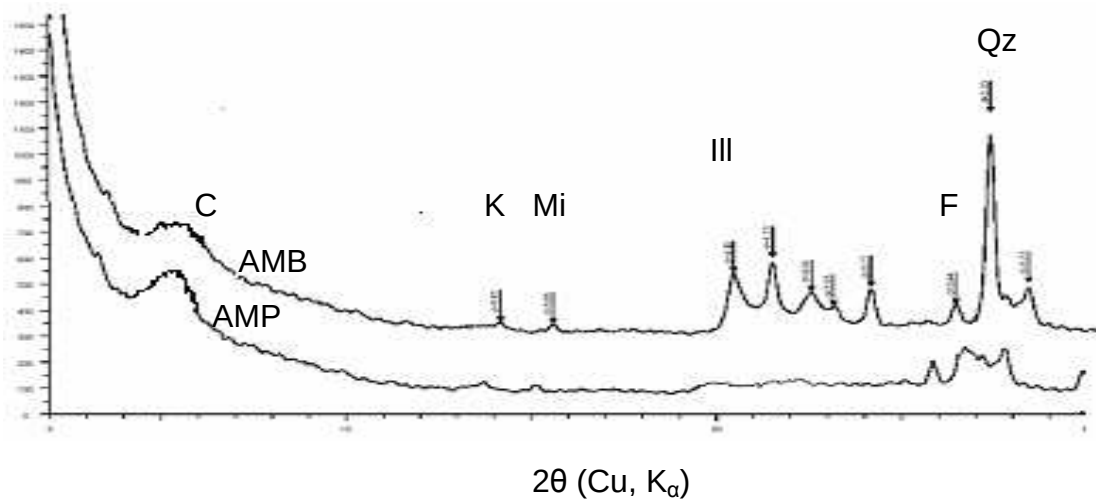


Figure 16 : Diffractogrammes des argiles de M'zila brute et purifiée

3.1.1.2. Tableau des valeurs des distances interlamellaire d_{001}

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les valeurs de la distance inter lamellaire obtenues par l'analyse au moyen de diffraction des rayons X. Cette distance correspond à la raie de diffraction d_{001} .

Tableau 5 : Valeurs de distance interlamellaire correspondant à la raie d_{001}

R=(Fe /Al)	∞	5	2	1	1.2	0.8	0.5	0.2	0	AMP	AMB
d_{001} (Å)	14.3	15.6	15.7	16.0	16.2	16.5	18.0	18.4	18.6	12.1	15.2

3.1.2 Commentaires des résultats

3.1.2.1. Caractérisation des solides AMB et AMP (l'effet de la purification)

La figure 16 représente, ensemble deux diffractogrammes : Celui du dessus correspond à l'argile de M'zila brute (AMB) et celui du bas correspond à l'argile de M'zila purifiée (AMP).

Spectre de l'argile de M'zila brute

Les travaux de Chipera et Bish [213] nous ont permis d'identifier sur le premier spectre certains pics spécifiques aux argiles. Ainsi, on peut voir que l'argile de M'zila brute contient énormément d'impuretés cristallines, parmi lesquelles le mica, le quartz et le feldspath. On trouve aussi les pics des impuretés argileuses (kaolinite et calcite). Cela permet de conclure que l'argile de M'zila brute est bien une terre bentonitique brute constituée d'éléments dont la présence est mise en évidence par les raies d_{001} relatives à chacune d'elles.

-On relève en premier lieu, le pic typique de la montmorillonite calcique (Mont-Ca), situé à $2\theta = 4.86^\circ$, avec une distance basale de 15.20Å .

-On note aussi la présence, en tant qu'impuretés, de deux autres types de minéraux argileux :

*Le premier est la Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), localisée vers $2\theta = 14^\circ$, avec une distance basale de $d_{001} = 7.13\text{Å}$.

*Le second est l'Illite $[\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, identifié par le pic situé à $2\theta = 20.5^\circ$ avec $d_{001} = 4.48\text{Å}$.

Ces minéraux argileux apparaissent avec des pics très atténués, à cause de leurs très faibles proportions et leur moindre cristallinité (cristaux bidimensionnels), comparativement aux impuretés cristallines proprement dites.

-Parmi les impuretés cristallines, l'espèce la plus présente est bien le Quartz (SiO_2) avec plusieurs pics, le plus intense se situe à $2\theta = 27.3^\circ$ correspondant à une distance basale $d_{001}=3.35 \text{ \AA}$.

Il apparaît sur la figure 16, que tous ces constituants font ressortir d'autres pics, de plus faibles intensités, attribués aux raies secondaires : d_{002} , d_{003} , etc.

Spectre de l'argile de M'zila purifiée

Le second spectre (celui du dessous) fait valoir la qualité de la procédure d'homoionisation sodique et de purification de l'argile brute. En effet, le pic relatif à la Montmorillonite sodique qui était absent avant l'opération de purification apparaît maintenant à $2\theta = 4.86^\circ$ avec une distance basale typique $d_{001}= 12.1 \text{ \AA}$ en remplacement du pic relatif à la Montmorillonite calcique présente avant purification. On relève aussi, l'aplatissement du spectre ou même la disparition de la plupart des autres pics.

Conclusion

Ces deux observations indiquent:

*Le degré de pureté de l'argile de M'zila purifiée (AMP), récupérée à la fin de la procédure de purification, menant à l'élimination de la majorité des impuretés. Cependant, des résidus de quartz et de kaolinite, très tenaces, persistent encore, mais avec des pics de moindre intensité.

*La diminution de la distance basale de l'argile de M'zila brute (AMB) après l'opération de purification et d'homoionisation sodique. Ce rétrécissement peut s'expliquer par le fait qu'au cours de la purification il y a eu remplacement des cations échangeables de l'argile par les ions sodium moins volumineux en plus de l'élimination des impuretés.

3.1.2.2. Caractérisation des catalyseurs préparés (l'effet du pontage)

Le traitement de l'argile de M'zila purifiée (montm-Na) par des solutions de cations polymériques simples (pontage simple) ou par des solutions mixtes de cations polymériques (pontage mixte) conduit à un échange des ions sodium petits de l'argile par des polymères cationiques plus grands ce qui traduit l'importante augmentation des espacements interfoliaires de l'argile purifiée après intercalation. Toutefois la calcination (ou pontage) de l'argile intercalée fait perdre à ces cations polymériques de l'eau de constitution par l'élimination de leurs groupes hydroxyles et les transforme en piliers d'oxydes métalliques simples ou mixtes plus volumineux que les ions sodium et moins que les cations polymériques intercalés (figure 17). Ceci permet de confirmer que l'espacement basal de l'argile pontée est plus grand que celui de l'argile purifiée et permet de conclure que l'intercalation et le pontage permettent d'espacer les feuillets d'une argile et ainsi lui créer une porosité appréciable.

Molina et coll. [211] ont montré par micrographie TEM que des nanoparticules de fer (oxydes ou oxyhydroxydes) avec des tailles de particules entre 15 et 25 nm, sont observées sur la surface des bentonites modifiées et sont issues de l'échange des ions à partir du matériau d'origine. Des agglomérats d'oxyde de fer de taille jusqu'à 200 nm ont été observés dans une bentonite naturelle. En plus, la présence dans les solides modifiés d'arrangements longitudinaux sur la surface du matériau modifié, est en relation avec le groupe de structures "face-à-face" à longue distance du pontage des phyllosilicates [214]. Nous allons voir comment varie cette distance basale avec les rapports Fe/Argile et Fe/Al:

Effet du rapport Fe/Argile

Nous allons étudier maintenant l'effet de la quantité de fer intercalée par unité de masse d'argile sur l'espacement basal. Pour cela nous avons préparé trois échantillons de catalyseurs FMA selon la méthode B de Zhao et coll. [212] et calcinés à 300°C. Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous, les résultats de la distance interfoliaire obtenus par DRX (tableau 6). (Cette distance correspond à la raie de diffraction d_{001}).

Tableau 6 : espace interfoliaire d_{001} des argiles pontées
 c: calciné à 300°C n.c: non calciné

d_{001} (Å)					
Quantité de fer (mmole) par unité de masse d'argile purifiée (g)					
5		7		10	
n. c	c	n.c	c	n.c	c
15,7	14,9	16,0	15,2	15,5	14,3

Nos analyses DRX, concernant les échantillons non calcinés, montrent bien un élargissement des feuillets de la montmorillonite sodique, ce qui confirme le phénomène de l'intercalation. Cet élargissement augmente avec la quantité de fer supposé intercalée par gramme d'argile. Cependant cet espacement se rétrécit après calcination (pontage) tout en restant plus élevé que celui de l'argile purifiée (AMP). Cette diminution de la distance basale est due, comme il a été expliqué auparavant, au phénomène de déshydratation et déshydroxylation du cation polyhydroxyferrique au cours de sa transformation en oxyde ferrique.

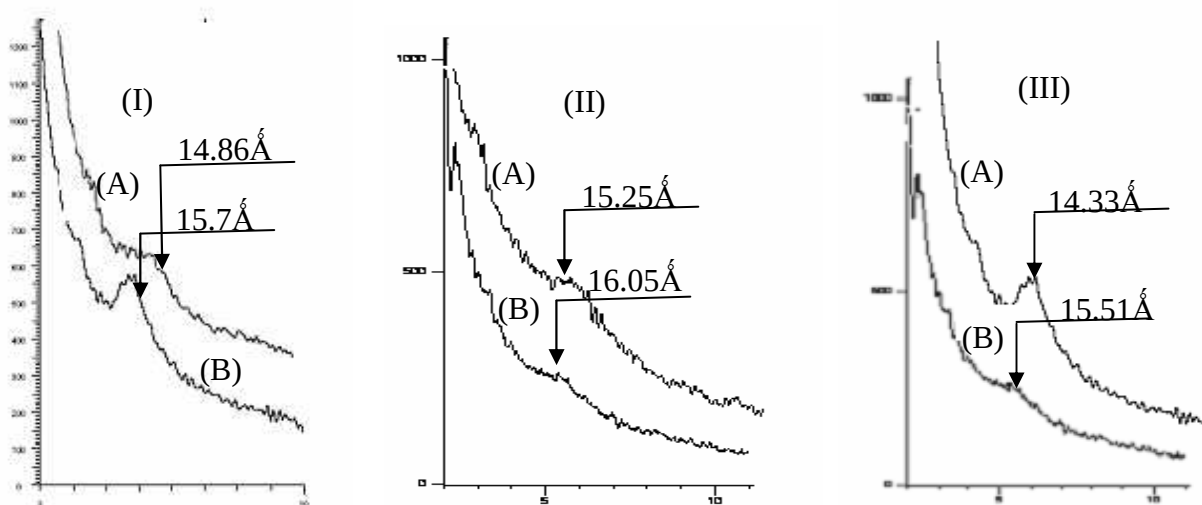


Figure 17: Diffractogrammes des différentes argiles pontées au fer
 I: Fe/AMP = 5mmol/g; II: Fe/AMP = 7mmol/g; III: Fe/AMP = 10mmol/g;
 A : calcinée B : non calcinée

Effet du rapport Fe/Al

Les valeurs des distances interlamellaires d_{001} des catalyseurs AMA, FMA, et FAMA préparés par la méthode B de Zhao et coll. [212] et calcinés à

300°C, indiquées dans le tableau 5 sont dans la gamme 18.5-14.3Å. Ces résultats confirment que les polymères mixtes sont de plus grande taille que ceux formés par le fer simple et diminuent avec l'augmentation du rapport Fe/Al de la solution pontante. Ceci suggère que la structure du pilier de Fe-PILC est produite par la substitution des ions Fe^{3+} de taille petite avec les ions Keggin plus grands dans les solutions d'oligocation hydroxy-Al.

*Rapport Fe/Al $\leq 1/2$

Les espacements basaux des catalyseurs préparés à l'aide de solutions pontantes de rapports Fe/Al $\leq 1/2$ sont dans la gamme 18.6-17.9Å et sont un peu moins larges que celui du catalyseur AMA (Al-PILC). Ces résultats indiquent comme prévu par Yamanaka et coll.[215] que la dimension de l'espèce intercalante HFA avec Fe/Al $\leq 1/2$ est similaire à celle de l'oligocation hydroxy- Al_{13} . D'autre part la somme des atomes de fer et d'aluminium dans les piliers de l'argile pontée à l'hydroxy-FeAl (catalyseur FAMA) produite avec des rapports Fe/Al $\leq 1/2$ est à peu près égale au nombre d'atomes d'Al dans le pilier du catalyseur AMA (Al-PILC) par échange d'hydroxy-Al, l'oligocation Al_{13}^{7+} , dans l'intercouche de l'argile. Ceci suggère que la structure du pilier de Fe-PILC avec Fe/Al $\leq 1/2$ est la structure Keggin et est produite par la substitution des ions Fe^{3+} avec les ions Keggin dans les solutions d'oligocation hydroxy-Al.

*Rapport Fe/Al $> 1/2$

Les espacements basaux des catalyseurs préparés à l'aide de solutions pontantes de rapports Fe/Al $> 1/2$ sont dans la gamme 16.5Å -15.5Å et sont similaires à celui du catalyseur FMA (Fe-PILC). Ces résultats montrent que la structure de l'espèce pontante HFA avec Fe/Al $> 1/2$ est similaire à celle de l'oligomère hydroxy- Fe^{3+} . D'autre part, la somme des atomes Fe et Al dans les piliers de Fe Al-PILC (catalyseur FAMA) avec Fe/Al $> 1/2$ est plus grande que le nombre des atomes Al dans les piliers de Al-PILC (catalyseur AMA). Ces résultats suggèrent, la possible présence d'espèce de fer à symétrie octaédrique, appartenant probablement aux piliers comme espèce extra structure ou par substitution des atomes d'aluminium des piliers dans l'argile pontée à l'hydroxy-FeAl (catalyseur FAMA) en plus de l'espèce de fer à symétrie octaédrique

déformée localisée dans les piliers intercouche probablement dans une substitution des atomes d'aluminium. La structure du pilier de FeAl-PILC (catalyseur FAMA) avec $\text{Fe/Al} > 1/2$ n'est pas la structure Keggin et peut être similaire à celle de Fe-PILCs.

3.1.2.3. Stabilité des catalyseurs

Selon Zhao. [212] la stabilité thermique des catalyseurs FMA et FAMA est pratiquement bonne tout en diminuant avec l'augmentation du rapport Fe/Al et le choix de 300°C comme valeur maximale de la température de calcination des catalyseurs est une nécessité afin de deshydroxyler les piliers d'hydroxyde ferriques et / ou alu\$iniques présents dans les catalyseurs, en oxydes ferriques et /ou alu\$iniques et éviter leur effondrement. On rappelle que l'élimination des groupes hydroxyles fait perdre aux espèces intercalées de l'eau (eau de structure) donc fait diminuer leur volume ce qui entraîne la diminution de l'espace interfoliaire.

3.2 Spectroscopie Infra Rouge

3.2.1 Résultats

3.2.1.1 Spectres Infrarouge des catalyseurs

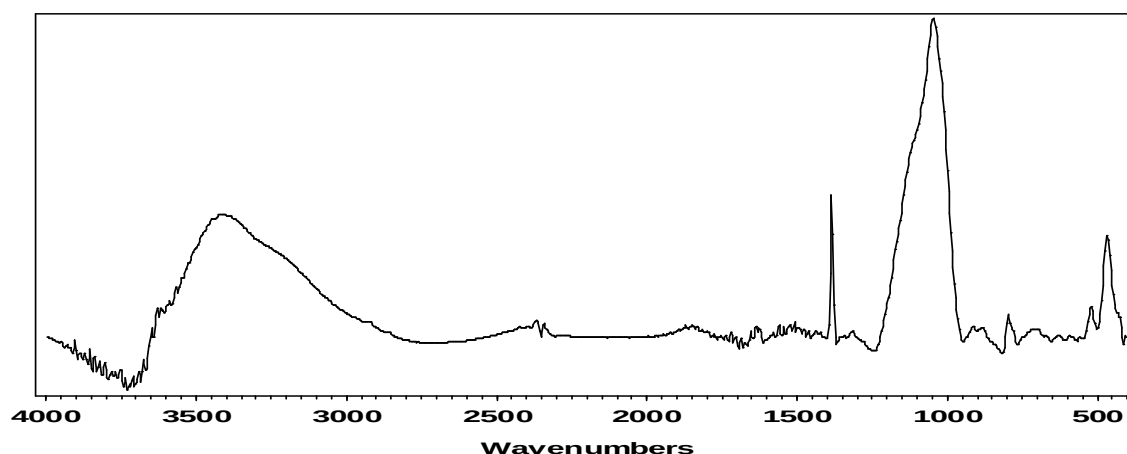


Figure 18 : Spectre IR du catalyseur FMA

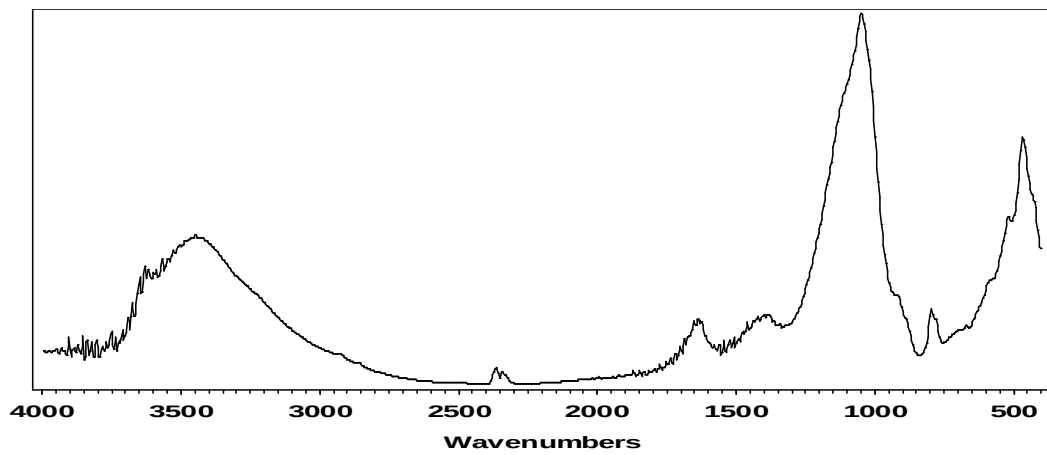


Figure 19 : Spectre infra rouge du catalyseur FAMA₁

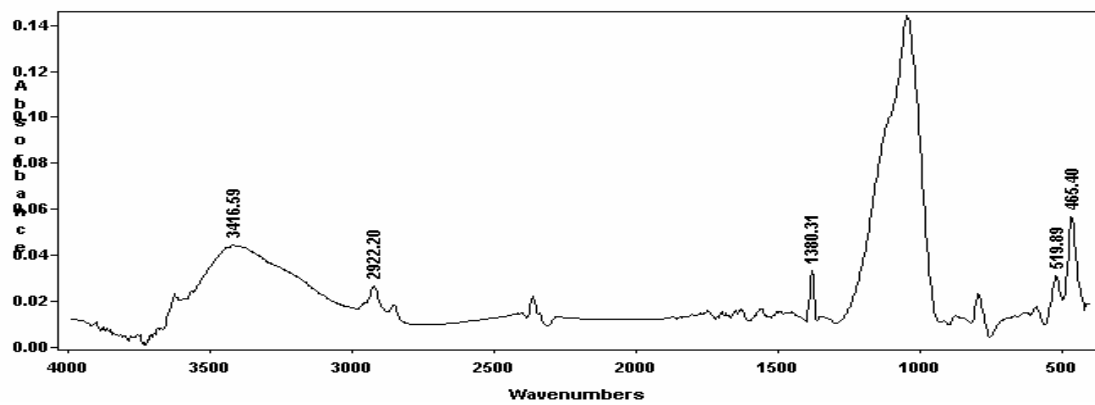


Figure 20 : Spectre IR du catalyseur AMA

3.2.1.2. Spectres Infra Rouge des solides AMB et AMP

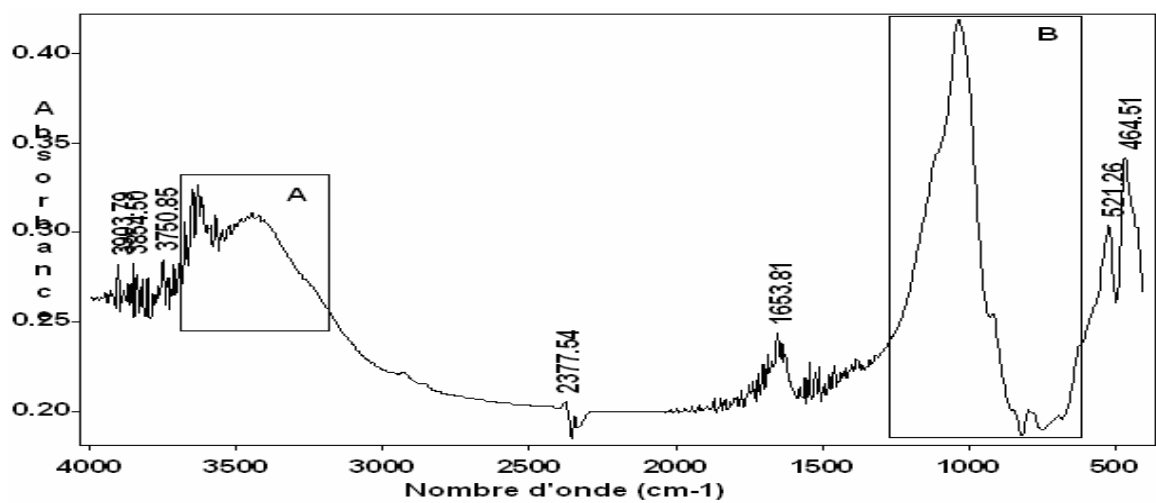


Figure 21 : Spectre IR de l'argile AMP

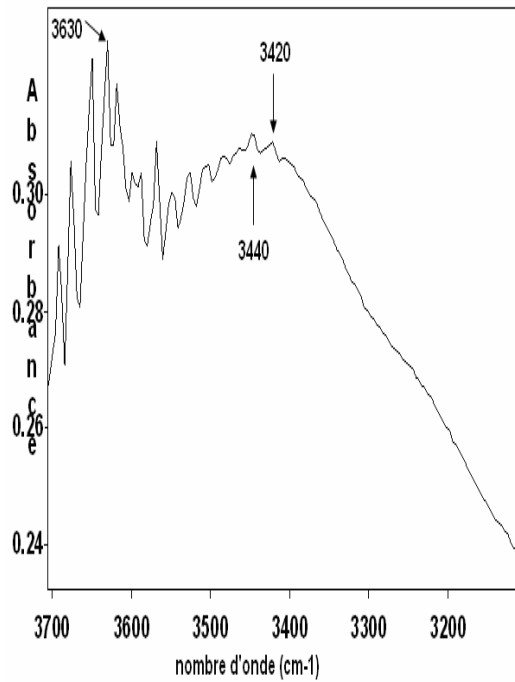


Figure 22: Cadre 21 A

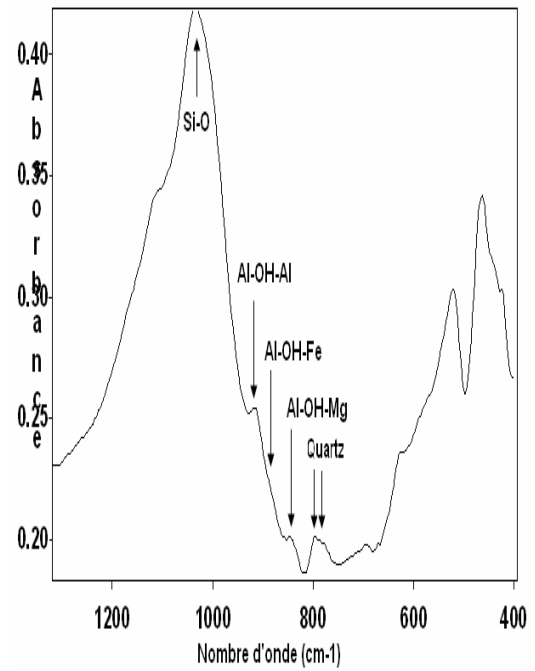


Figure 23: Cadre 21 B

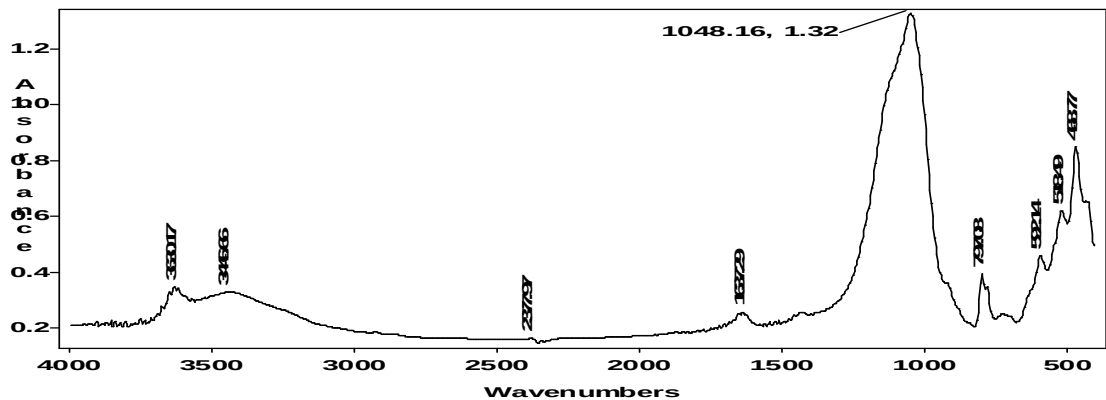


Figure 24: Spectre IR de l'argile AMB

3.2.2 Commentaires des résultats

3.2.2.1 Commentaires du spectre de l'argile AMP

Nous pouvons voir sur ce spectre la présence d'un grand nombre de bandes qu'il reste à définir. Pour cela on peut se reporter à la publication de J. Madejova et coll. [216], qui traite exclusivement de l'Infra Rouge appliqué aux argiles. D'après ces auteurs, la bande à 1450cm^{-1} (carbonate) est attribuée à une

des impuretés de l'argile brute : la calcite. Les Figure 22 et Figure 23 correspondent respectivement aux agrandissements des cadres A et B de la Figure 21.

Sur la Figure 22

On peut remarquer l'apparition de trois bandes d'absorption, correspondant à deux types de groupements appartenant à deux types d'argiles:

-Les bandes à 3630 et 3450 cm^{-1} correspondent aux bandes caractéristiques de l'argile kaolinite [216,217]. La kaolinite n'avait pas été référencée parmi les impuretés, car ne sont référencées que les impuretés dépassant 1% ; Or d'après Joussein et coll. [217] les kaolinites sont détectables en IR à partir d'une concentration de 7-8 %.

-La bande à 3500 cm^{-1} est large et correspond à la montmorillonite qui est un sous groupe des sméctites.

Sur la Figure 23

On remarque la présence de plusieurs bandes d'adsorption:

-Une bande intense à 1050 cm^{-1} attribuée à la liaison Si-O ; elle correspond au Silicium de structure de la montmorillonite.

-Deux autres bandes d'adsorption à 800 et 780 cm^{-1} , dues au stretching de la liaison SiO. Ces 2 bandes sont attribuées au silicium présent dans le quartz et la silice. Elles correspondent ici au quartz présent dans l'AMP.

-Trois bandes de structure de l'argile (920 , 885 et 840 cm^{-1}). Elles peuvent correspondre probablement respectivement aux déformations des liaisons Al-OH-Al, Al-OH-Fe et Al-OH-Mg [216, 217, 219] Par conséquent, on peut confirmer qu'à l'état naturel, l'argile de M'zila contient du fer de structure. Cependant, si l'argile avait été plus riche en fer, on aurait pu observer une bande à 810 cm^{-1} représentant la fréquence de vibration du groupe Fe-OH-Fe [219]. Malheureusement dans notre cas, même si cette bande est présente, la présence des raies du quartz en empêche la détection.

3.2.2.2. Commentaire des spectres IR des catalyseurs préparés

Grâce à la spectroscopie Infra Rouge, nous allons pouvoir mettre en évidence le pontage des argiles. En effet, J. Madejova et P. Komadel, [216] ont montré qu'il y avait, après pontage, un déplacement de la bande Si-O de 1040 aux environs de 1060 cm^{-1} . En pontant l'argile, le pilier vient exercer une force sur les tétraèdres T.O.T. ; il y a une déformation de la structure du feuillet, ce qui se retrouve sur le spectre Infra Rouge. Nous avons donc porté sur une même figure les spectres des catalyseurs étudiés (Figure 25).

Comme prévu par Madejova et Komadel, on observe un déplacement d'environ une dizaine de cm^{-1} de la vibration Si-O pour les catalyseurs FMA, FAMA, AMA. Ce déplacement permet de confirmer que le pontage de notre argile a été effectivement réalisé.

De plus, d'après Acemana et coll [218], le pontage d'une montmorillonite par des cations de Keggin, déplace et augmente l'intensité de la bande Si-O caractéristique de SiO_2 dans un environnement tétraédrique [218-221]

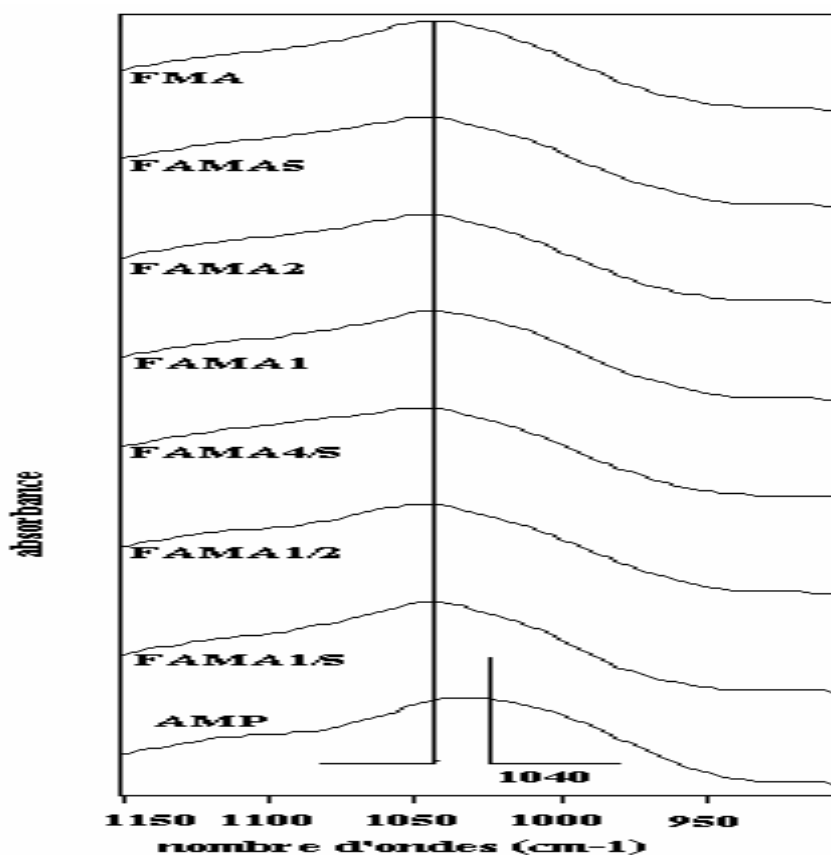


Figure 25 : Spectre IR des catalyseurs et de l'AMP

3.3 Mesure de la surface spécifique par la méthode de B.E.T

3.3.1 Résultats

3.3.1.1 Isothermes d'adsorption des catalyseurs

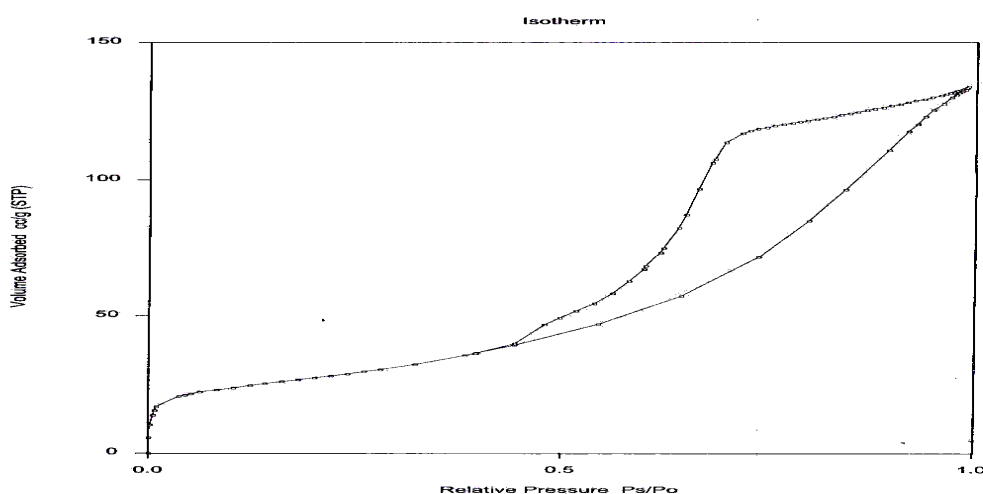


Figure 26: Courbe d'isotherme d'adsorption du catalyseur FMA

3.3.1.2 Surfaces spécifiques et microporosité

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau 7 : surface spécifique et de volume de micropores des solides préparés

Solides préparés	FMA	FAMA _{1/5}	AMP	AMA
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	146	118	33. 50	94.75
Volume total des micropores(cm ³ .g ⁻¹)	0.260	0.0372	0.0006	0.0253

3.3.2 Commentaire des résultats

A partir du tableau 7, on remarque que:

Les valeurs de surface spécifique et de volume de micropore des solides étudiés sont en accord avec les résultats des analyses par diffraction des rayons X, révélant une augmentation de la surface spécifique de l'argile purifiée AMP de plus de 100% après le processus de pontage ce qui confirme la réussite de l'intercalation et du pontage de l'argile de M'zila purifiée ainsi que son effet sur l'augmentation de l'espace basal à travers la formation conséquente de structures microporeuses. En fait, les surfaces spécifiques mesurées sur les catalyseurs sont déterminées pratiquement par la surface microporeuse. En effet, lorsque l'argile

AMP est pontée par des espèces d'Aluminium ou de fer ou par des espèces mixtes de fer et d'aluminium, cet espace se trouve augmenté, entraînant une meilleure accessibilité des molécules d'azote en son sein et donc une augmentation de la surface spécifique. Cependant les valeurs trouvées sont plus faibles que celles données par Zhao et coll. [212]. Cette faiblesse est à notre sens due à la haute densité des piliers de fer et / ou aluminium entre les couches de l'argile. Cet inconvénient est le résultat de la faible charge des précurseurs pontants. En effet selon I. Heylen et coll. [222], à cause de cette faible charge, beaucoup de piliers sont intercalés pour neutraliser les charges négatives des couches de silicate, ce qui fait que l'espace inter couche devient bourré de piliers occupant ainsi une grande partie du volume de micropore disponible. Il est possible, selon certains auteurs (Behrens [223] ; Yamanaka et Takahama. [224] ; Heylen et coll. [222] ; Maes et coll. [225]), de diminuer la densité ou charge des piliers et d'augmenter l'homogénéité de leur distribution par une préadsorption de molécules organiques entre les couches de l'argile avant intercalation avec le précurseur pontant lequel serait converti en pilier d'oxyde rigide au cours de la calcination et la molécule organique adsorbée serait chassée.

3.4 Tests catalytiques

3.4.1 Résultats de l'analyse chromatographique

Les résultats de l'analyse chromatographique sont regroupés dans le tableau ci-après. Nous avons indiqué les taux de conversion de l'hexanol-1 et les sélectivités des produits de la réaction d'oxydation de.

Tableau 8 : Résultats de l'étude catalytique de l'oxydation de l'hexanol-1

Catalyseur	Conversion d'alcool (%)	Sélectivité en aldéhyde (%)	Sélectivité en acide (%)	Produits secondaires (%)
FAMA _{1/5}	29.50	23.00	05.50	71.50
FAMA _{1/2}	28.00	25.00	07.00	68.00
FAMA _{4/5}	25.80	27.50	13.50	59.00
FAMA ₁	16.00	46.00	34.50	19.50
FAMA ₂	15.50	48.50	46.00	05.50
FAMA ₅	15.00	50.00	50.00	00.00
FMA	26.50	24.50	70.00	05.50
AMA	19.00	29.00	-	-
AMP	05.00	-	-	-

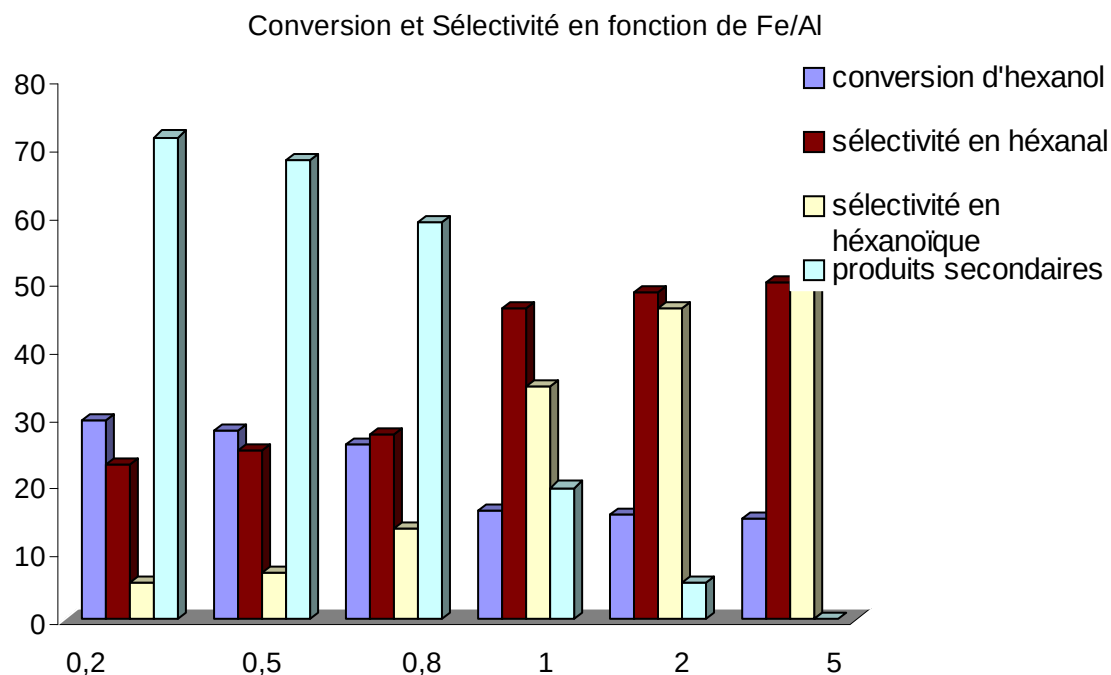


Figure 28: conversion et sélectivité en fonction du rapport Fe/Al

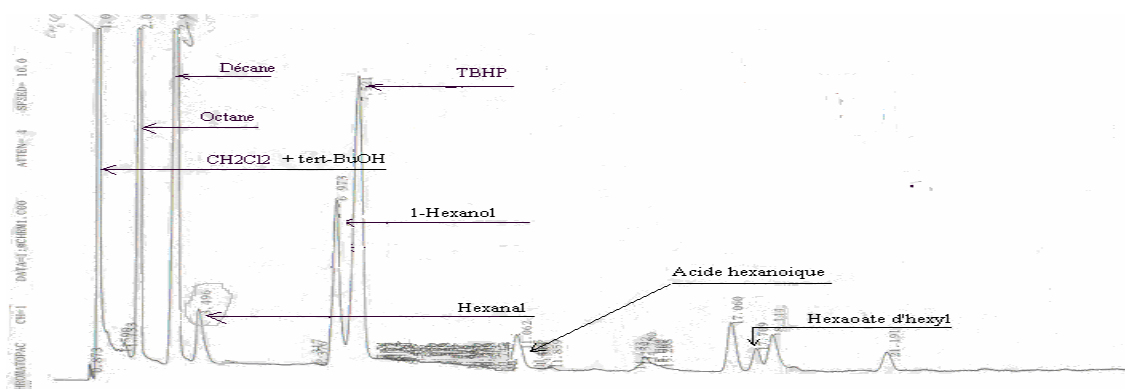


Figure 29: Exemple de chromatogramme

3.4.2 Discussion des résultats

Nous remarquons à travers ces résultats que :

La conversion de l'hexanol-1 par de l'hydropéroxyde du butyle tertiaire a été réussie seulement avec des performances faibles ou modérées (les taux de conversion sont dans la gamme 15-30%). L'addition d'excès de TBHP a été réalisée afin de compenser la perte due à son instabilité (sa facile décomposition). Les sélectivités en aldéhyde et en acide sont par contre plus élevées et sont dans la gamme (23-60 % pour l'aldéhyde et 5-70 % pour l'acide).

-L'intervention de l'élément fer

Il est montré dans le tableau que l'espèce de fer (oxydes ou oxhydrides) introduite dans l'argile est une espèce active pour la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 comparativement au catalyseur AMA, dans lequel il n'y a pas d'espèce de fer introduite mais qui présente comme même une activité non négligeable. Cette activité du catalyseur AMA peut être reliée avec l'existence d'espèce de fer provenant de l'argile naturelle laquelle après le processus de pontage devient accessible aux molécules des réactifs. Ces observations indiquent que les atomes de fer sont donc des centres actifs pour la réaction d'oxydation de l'hexanol-1.

-Effet du pontage

Les propriétés texturales des solides pourraient expliquer les différences d'activité catalytiques entre les catalyseurs. A partir du catalyseur AMA par exemple, il y a une augmentation presque triple de la surface spécifique par rapport à l'argile de départ AMP, Ce comportement est reproduit avec les volumes de micropore et peut être généralisé à tous les catalyseurs préparés. De même, les différences catalytiques peuvent être dues à la distribution et / ou dispersion variable des nanoparticules d'oxyde de fer dans les matériaux. En effet, l'argile naturelle de M'zila purifiée AMP présente une très basse activité catalytique (conversion de l'hexanol-1 de 5%) malgré la présence de site actif émanant du fer de constitution de l'argile. Par contre, l'argile de M'zila purifiée et pontée à l'aluminium AMA, affiche une activité catalytique beaucoup plus importante, presque de quatre fois celle de l'argile purifiée (conversion de l'hexanol-1 de 19%) alors que la teneur en sites actifs de fer est restée inchangée. Cette différence d'activité peut être expliquée par le fait que les sites de fer sont très actifs, mais inaccessibles aux réactifs hexanol-1 et TBHP, dans l'argile de M'zila purifiée AMP (porosité faible). Cet handicap est surmonté par le pontage de l'argile AMP à l'aluminium permettant ainsi l'élargissement de l'espace interfoliaire et l'augmentation de la porosité et donc une meilleure accessibilité des sites actifs aux réactants. Donc le pontage de l'argile de M'zila purifiée à l'aluminium permet d'augmenter sa porosité qui permettra aux réactifs d'accéder plus facilement aux sites actifs de fer existants dans l'argile afin de réagir dessus.

-Effet du rapport Fe/Al

Nous remarquons à partir du tableau 8, et à travers les résultats obtenus avec les catalyseurs préparés par pontage mixte (catalyseurs FAMA) que les sélectivités en aldéhyde et en acide augmentent avec le rapport Fe/Al. Dans les deux cas elles augmentent jusqu'à 50% pour Fe/Al=5. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité de TBHP coordonné avec le fer lorsque le rapport Fe/Al augmente. Alors que la sélectivité des produits secondaires diminue avec l'augmentation du rapport Fe/Al. La diminution de la sélectivité en produits secondaires est liée à la diminution du nombre de sites acides. Cette dernière est simultanée à l'augmentation du nombre de sites oxydo-réducteurs, étant donné que, la quantité d'aluminium et de fer introduite dans l'argile est toujours constante et égale à 10mmoles.g⁻¹d'argile.

D'autre part, les taux de conversion de l'héxanol-1 diminuent avec l'augmentation de la teneur en fer du catalyseur. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible taille des pores des catalyseurs riches en fer, lesquels rendent l'accès des réactifs (héxanol-1 et TBHP) aux sites actifs difficile.

Rôles des sites actifs des catalyseurs

L'activité catalytique des catalyseurs FAMA synthétisés souligne la possible intervention des oxydes de fer (hématite) et oxydes d'aluminium (alumine), présents dans les argiles pontées, comme sites actifs pour la réaction de l'héxanol-1 avec le TBHP. En effet la détection des produits formés (principaux et secondaires), révèle l'existence de deux types de sites actifs: oxydo-réducteurs et acides.

Sites d'oxydo-réduction

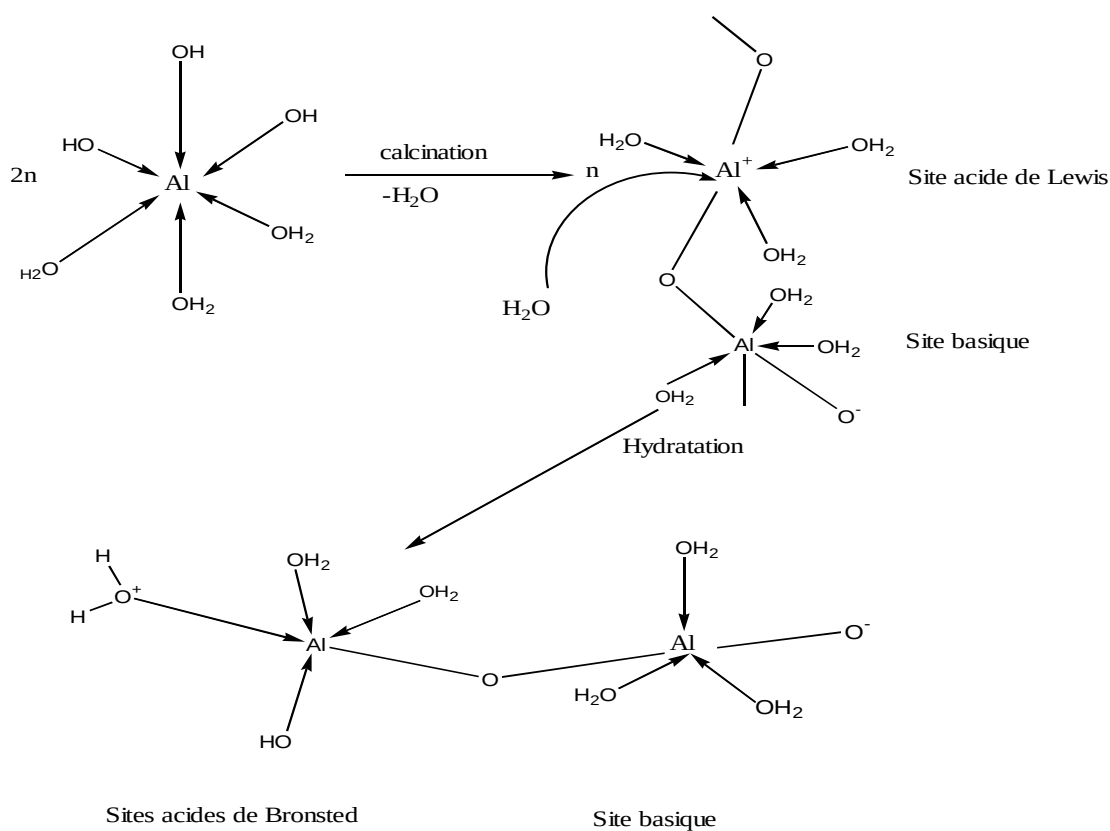
Ces sites sont liés à la présence des atomes de fer qui permettent la complexation du TBHP et le transfert d'oxygène de ce dernier vers l'alcool pour produire l'hexanal lequel pourrait ensuite s'oxyder en acide carboxyliques sur le même site en présence de l'excès de TBHP (voir mécanisme). Des considérations concernant les sites actifs de fer ont été rapportées dans la littérature. Dans ce sens, des analyses de spectroscopie Mossbauer réalisées par J.G. Carriazo et coll. [210] ont révélé la présence des oxydes de fer avec un état d'oxydation +3 et

une structure hématite (coordination octaédrique) sur les solides préparés par intercalation d'une bentonite Colombienne avec des solutions polyhydroxocationiques d'aluminium contenant Fe^{3+} et Ce^{3+} .

Sites acides

Les sites acides sont liés à l'existence de l'aluminium (Al_2O_3) ou le silicium (SiO_2) seul, qui catalysent les réactions secondaires (formation de l'ester soit à partir de l'acide formé, soit à partir de l'aldéhyde formé en passant par l'acétal). Deux types de sites acides peuvent coexister: site acide de Lewis et site acide de Brönsted. Dans notre cas, la détection de l'ester (présence de pics sur les chromatogrammes, figure 29) est indicative de la haute réactivité des sites acides de Brönsted en particulier.

Les sites acides de Lewis se développent au cours de l'opération de calcination selon un mécanisme de déshydratation et de déshydroxylation suivant:



Les sites acides de Brönsted sont formés suite à l'hydratation des sites acides de Lewis. Ces derniers sont considérés comme source de protons impliqués dans les mécanismes des réactions secondaires.

3.4.3 Conclusion

Les catalyseurs FAMA préparés peuvent être classés, sur la base des résultats obtenus, en deux groupes:

Le groupe des catalyseurs pauvres en fer

Ces catalyseurs se caractérisent par :

- Une richesse en sites acides (sélectivité en ester élevée)
- Une porosité suffisante pour l'accessibilité des molécules des réactifs.

Cependant la conversion de l'alcool reste faible.

- Une pauvreté en site d'oxydo-réduction (sélectivité en aldéhyde moyenne)

Ces solides sont FAMA_{1/5}, FAMA_{1/2}, FAMA_{4/5} et ont une activité catalytique faible et ne sont pas sélectifs pour la réaction principale (oxydation de l'alcool en aldéhyde) malgré la bonne accessibilité des pores de leur structure aux réactifs.

*Le groupe des catalyseurs riches en fer

Ces catalyseurs se caractérisent par:

- Un manque de sites acides (sélectivité en ester faible)
- Une porosité insuffisante
- Une richesse en sites d'oxydo-réduction

Ces solides sont FAMA₁, FAMA₂, FAMA₅ et ont une activité catalytique élevée et sont très sélectifs pour l'oxydation de l'alcool en aldéhyde et ont des pores peu accessibles. Le catalyseur FAMA₅ se distingue des deux autres par une sélectivité en aldéhyde et en acide la plus élevée.

3.4.4. Amélioration des catalyseurs préparés

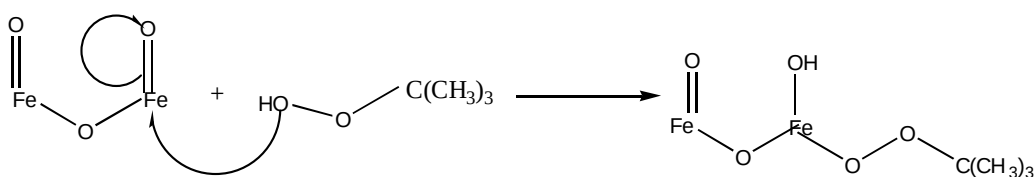
L'activité de nos catalyseurs peut être orientée par l'amélioration et / ou optimisation de leurs propriétés en relation avec les produits de la réaction, à savoir :

-Diminuer le nombre de sites acide par désalumination de la structure de l'argile elle-même.

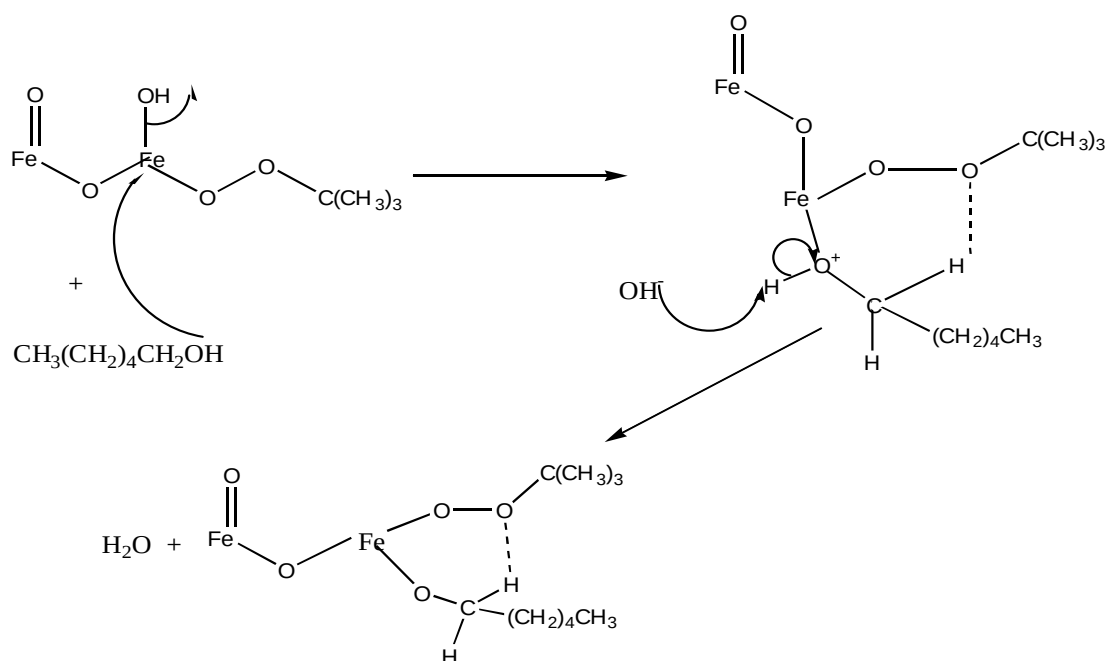
-augmenter la porosité des catalyseurs en réalisant une préadsorption de molécules organiques entre les couches de l'argile avant intercalation avec le précurseur pontant lequel serait converti en pilier d'oxyde rigide au cours de la calcination et la molécule organique adsorbée serait chassée. Ceci permet de diminuer la densité ou charge des piliers et d'augmenter l'homogénéité de leur distribution et permettre ainsi une meilleure accessibilité des réactifs.

3.5. Mécanisme de l'oxydation de l'hexanol-1 (réaction 1)

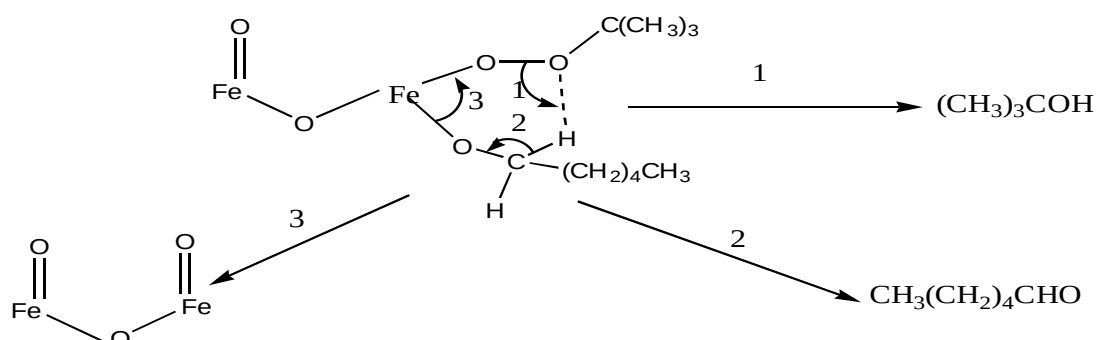
3.5.1 Activation de l'hydroperoxyde du butyle tertiaire



3.5.2. Condensation d'une molécule d'alcool avec le complexe formé

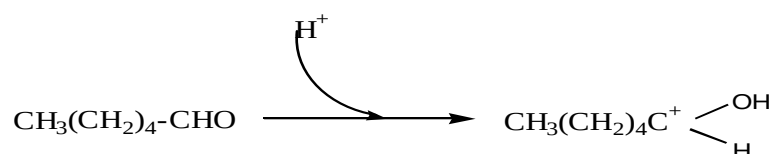


3.5.3. Formation du composé carbonylé et régénération du catalyseur

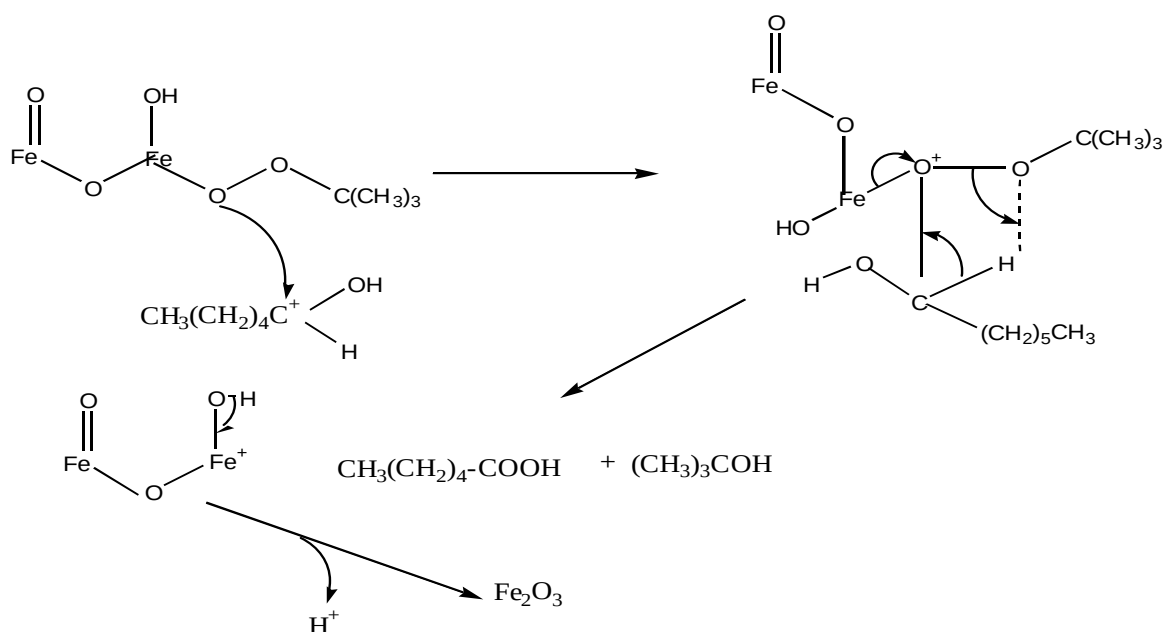


3.6. Mécanisme de l'oxydation de l'aldéhyde formé par l'hydroperoxyde du butyle tertiaire

3.6.1. Protonation de l'aldéhyde

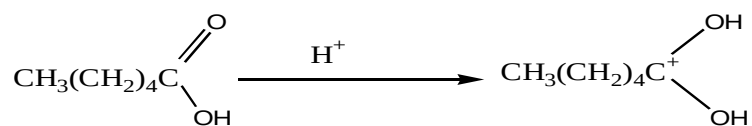


3.6.2. Réaction de l'aldéhyde protoné avec l'hydroperoxyde activé suivie de la régénération du catalyseur

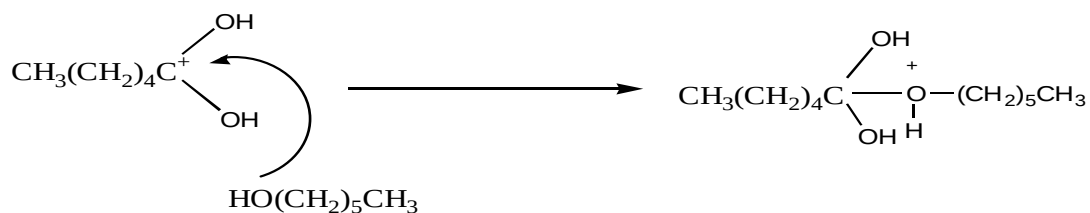


3.7. Mécanisme de l'estérification de l'acide formé par l'alcool restant

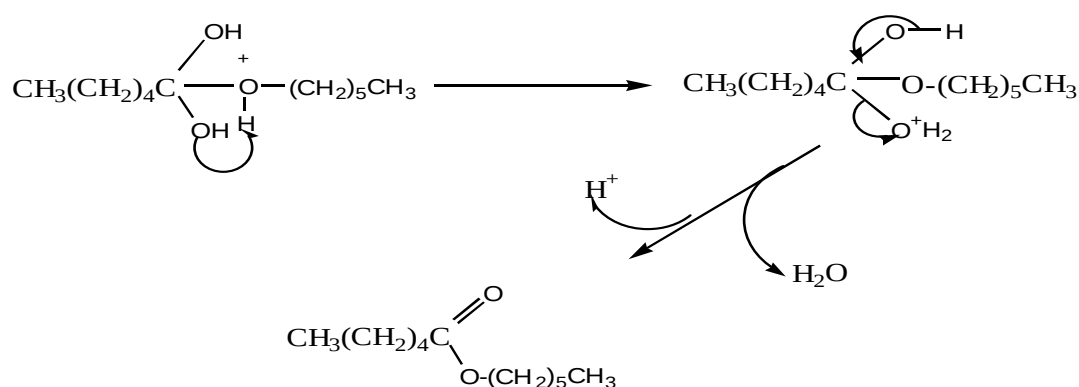
3.7.1. Protonation de l'acide



3.7.2. Réaction d'une molécule d'hexanol-1 avec l'acide protoné

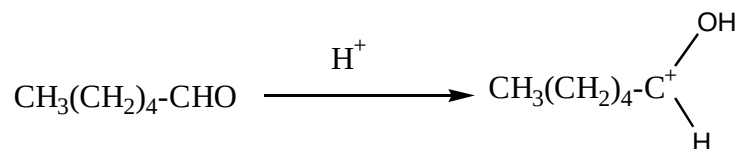


3.7.3. Formation d'une molécule d'ester et régénération du proton

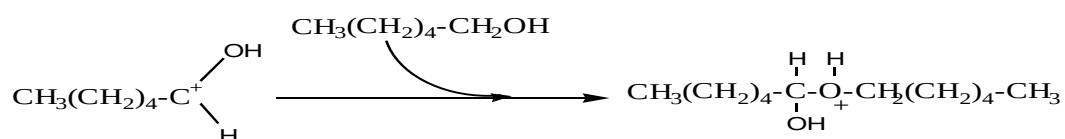


3.8. Transformation de l'aldéhyde formé en ester

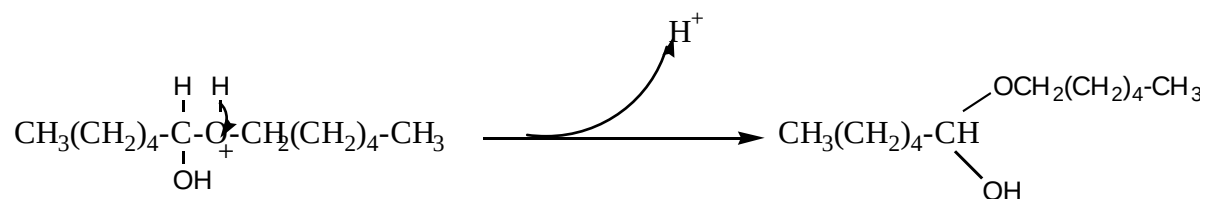
3.8.1. Protonation de l'aldéhyde formé



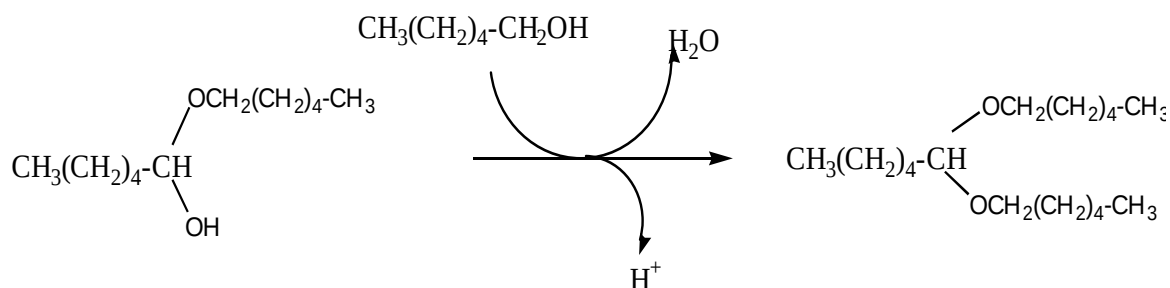
3.8.2. Réaction de l'alcool avec l'aldéhyde protoné



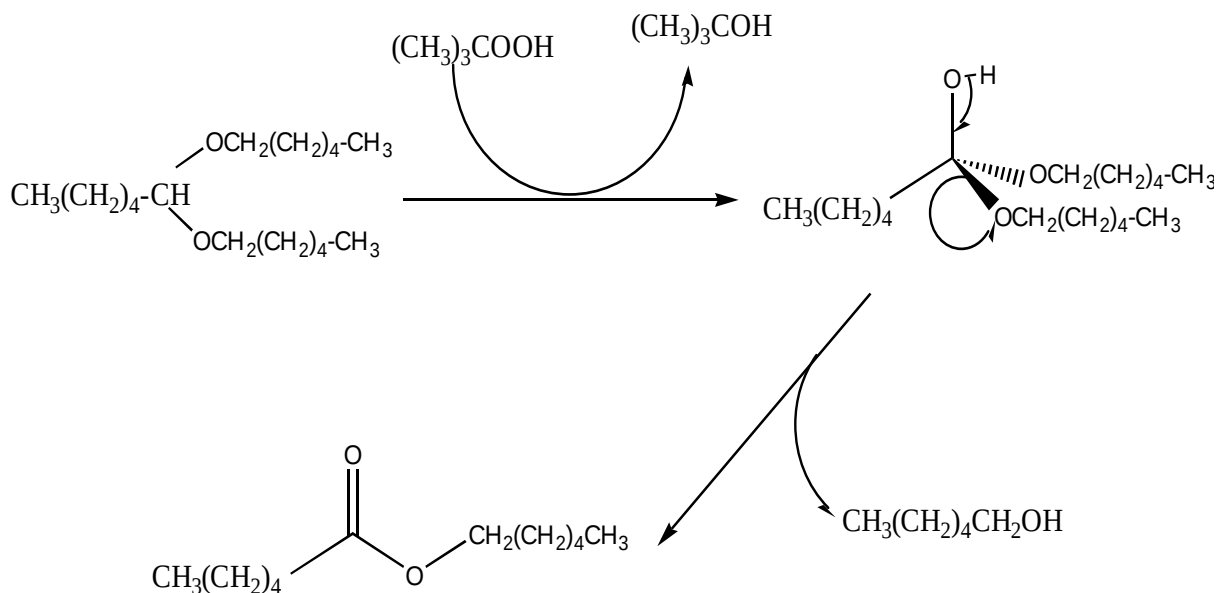
3.8.3. Formation d'un hémi-acétal et régénération du proton



3.8.4. Formation d'un acétal accompagnée d'élimination d'eau et régénération du proton



3.8.5. L'oxydation de l'acétal formé par le TBHP, pris en excès, suivie d'une perte d'une molécule d'hexanol-1



CONCLUSION

L'élaboration d'un catalyseur à base d'une argile comme support, capable d'orienter la réaction d'oxydation d'un alcool primaire (l'hexanol-1) par l'hydroperoxyde du butyle tertiaire et d'améliorer sa réactivité est l'objet de ce mémoire. L'utilisation de catalyseur de type hétérogène est dictée par sa récupération et sa régénération facilement réalisable.

L'argile bentonitique algérienne, provenant du gisement de M'zila de Mostaganem a été choisie comme support catalytique pour sa richesse en montmorillonite, sa disponibilité, sa facile modification par traitement chimique et ses propriétés remarquables en catalyse et adsorption. Cette argile brute (AMB: pour Argile de M'zila Brute) subit d'abord des modifications par des traitements de purification et d'échange cationique, afin d'extraire une argile purifiée homoionisée sodique de granulométrie ne dépassant pas $2\mu\text{m}$, appelée montmorillonite sodique (AMP: pour Argile de M'zila Purifiée).

La préparation de nos catalyseurs consiste à intercaler entre les feuillets de l'argile purifiée des espèces volumineuses de fer, d'aluminium et des deux métaux en mélange sous forme de piliers d'oxydes simples ou mixtes, dans le but d'augmenter la surface spécifique de l'argile et donc améliorer sa porosité médiocre et de rendre ainsi les sites actifs de fer accessible aux réactants: l'agent oxydant et le substrat et permettre leur adsorption à proximité du fer.

Les catalyseurs préparés sont de deux genres;

- argile purifiée et pontée à un seul métal (Al: AMA) et (Fe : FMA)
- argile purifiée et pontée au mélange des deux métaux dans des rapports variables (FAMAx avec $x = \text{Fe}/\text{Al} = 1/5, 1/2, 4/5, 1, 2, 5$)

La technique du pontage par l'intermédiaire de piliers mixtes de fer et d'aluminium permet de stabiliser le fer que nous voulons ajouter à l'argile.

L'étude de caractérisation des précurseurs préparés nous montre que :

Par mesure de la surface spécifique B.E.T et de porosité, ils possèdent une surface spécifique suffisante pour une activité catalytique appréciable vu l'augmentation de ces deux grandeurs après l'opération de pontage de l'argile purifiée. En effet, le pontage par le fer seul par exemple a permis d'accroître la surface spécifique de l'argile purifiée d'environ cinq fois: elle passe de $33.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $146 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, de même le volume total des micropores passe $6.10^{-4} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ à $26.10^{-2} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. D'autre part, ces valeurs importantes des surfaces spécifiques obtenus après calcination de l'argile purifiée et intercalée à l'air jusqu'à une température de 300°C , nous renseignent sur la non destruction des espèces intercalées et donc de la haute stabilité thermique de nos catalyseurs. Ces valeurs sont suffisantes pour une activité catalytique appréciable.

Par spectroscopie IR-TF,

- L'argile brute (AMB) contient des impuretés (calcite, quartz, kaolinite...) et n'est donc pas pure. Sa sodification et sa purification mènent à une argile pure de très bonne qualité.

- L'argile de M'zila, à l'état naturel contient les éléments de structure: fer, aluminium, magnésium que l'on retrouve dans l'argile purifiée (AMP), ceci est argumenté par la présence de trois bandes de structure à 920, 885, et 840 cm^{-1} correspondant respectivement aux déformations Al-OH-Al, Al-OH-Fe et Al-OH-Mg.

- Le pontage de l'argile purifiée par des espèces d'Al, Fe ou Al + Fe semble être réellement réalisé (déplacement de la bande Si-O de 1040 à environ 1050 cm^{-1}).

Par DRX, il y a un accroissement de la distance inter lamellaire des catalyseurs AMA, FMA et FAMA_x (AMA: $18.6\text{\AA}$ - FMA: $14.3\text{\AA}$ - FAMA_x: $18.4\text{\AA}$ à $15.6\text{\AA}$ de $x=1/5$ à $x=5$), ceci confirme le pontage effectif de l'argile purifiée. Alors que la diminution de l'espacement basal de l'argile brute (AMB: $15.2\text{\AA}$ et AMP: $12.1\text{\AA}$) suite à l'opération de purification confirme la présence d'une importante quantité d'impuretés qui a été déjà décelée par analyse infrarouge. Cette différence correspond justement à l'espace occupé par les corps étrangers dans l'argile brute.

Les catalyseurs ainsi préparés sont testés dans l'oxydation de l'hexanol-1 à température proche de l'ambiante et à pression atmosphérique, en utilisant l'hydropéroxyde de butyle tertiaire.

Les résultats de notre étude nous ont permis de montrer que :

- L'espèce de fer (hématite) introduite ou déjà présente dans l'argile est une espèce octaédrique active, dans son état d'oxydation +3, pour la réaction d'oxydation de l'hexanol-1. Ceci se voit à travers le taux de conversion de l'hexanol-1 non nul (5%) affiché par l'argile purifiée (AMP). L'espèce de fer, appelée site d'oxydo-réduction, permet la complexation du TBHP et le transfert d'oxygène de ce dernier vers l'alcool pour produire l'hexanal lequel pourrait ensuite s'oxyder en acide carboxylique sur le même site en présence de l'excès de TBHP.

- L'espèce d'aluminium octaédrique (alumine Al_2O_3) représente le site acide et catalyse la formation des produits secondaires de la réaction d'oxydation de l'hexanol-1(esters, acétal, héli-acétal). Dans notre cas, la détection de l'ester est indicative de la haute réactivité des sites acides de Brönsted en particulier.

- Le pontage de l'argile purifiée (AMP) par des espèces d'aluminium ou de fer et aluminium permet d'augmenter la conversion de l'hexanol-1 par l'amélioration de la porosité des catalyseurs préparés. En effet, l'argile naturelle de M'zila purifiée AMP présente une très basse activité catalytique (conversion de l'hexanol-1 de 5%) malgré la présence de site actif émanant du fer de constitution de l'argile. Par contre, l'argile de M'zila purifiée et pontée à l'aluminium AMA, affiche une activité catalytique beaucoup plus importante, presque de quatre fois celle de l'argile purifiée (conversion de l'hexanol-1 de 19%) alors que la teneur en sites actifs de fer est restée inchangée. Cette différence d'activité peut être expliquée par le fait que les sites de fer sont très actifs, mais inaccessibles aux réactifs hexanol-1 et TBHP, dans l'argile de M'zila purifiée non pontée AMP (porosité faible).

- Les sélectivités en aldéhyde et en acide augmentent avec le rapport Fe/Al (23% à 50% pour l'hexanal et 5.5% à 50% pour l'hexanoïque) car l'augmentation de la teneur en fer fait augmenter la quantité de TBHP coordonné avec le fer et donc augmenter les sélectivités des produits principaux de l'oxydation de l'hexanol-1.

Par contre le taux des produits secondaires diminue parcequ'il se produit une diminution des sites acides simultanément avec l'augmentation des sites d'oxydo-réduction étant donné que la quantité de fer et d'aluminium introduite dans l'argile est toujours constante et égale à 10mmoles par gramme d'argile.

D'autre part, les taux de conversion de l'hexanol-1 diminuent avec l'augmentation de la teneur en fer (augmentation du rapport Fe/Al). Ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de la taille des pores et donc de l'augmentation de la difficulté d'accès des réactifs (hexanol-1 et TBHP) aux sites actifs

Enfin, les catalyseurs FAMA préparés peuvent être classés, sur la base des résultats obtenus, en deux groupes distincts:

- Les catalyseurs préparés à partir de solutions intercalantes de rapport $\text{Fe/Al} < 1$:

Ces catalyseurs sont:

*riches en sites acides (forte présence des produits secondaires)

*pauvres en sites d'oxydo-réduction (sélectivité en aldéhyde moyenne)

*relativement poreux (conversion d'alcool relativement bonne)

Ces solides ont une activité catalytique faible et ne sont pas sélectifs pour la réaction principale (oxydation d'alcool en aldéhyde ou acide), malgré leur bonne porosité.

- Les catalyseurs préparés à partir de solutions intercalantes de rapport $\text{Fe/Al} \geq 1$

Ces précurseurs sont:

*pauvres en sites acides (faible présence des produits secondaires)

*peu poreux (conversion d'alcool relativement faible)

*riches en sites d'oxydo-réduction (sélectivité en aldéhyde et acide très bonne)

Ces solides ont par contre une activité élevée et sont très sélectifs pour l'oxydation de l'alcool en aldéhyde ou acide.

Néanmoins, l'activité de nos catalyseurs peut être augmentée par l'amélioration et/ou optimisation de leurs propriétés en relation avec les produits de la réaction et même des conditions de réaction, à savoir:

Désaluminer la charpente argileuse des catalyseurs pauvres en fer par la diminution de l'acidité.

Réaliser une préadsorption de molécules organiques entre les couches de l'argile avant intercalation du précurseur pontant afin de diminuer la densité ou charge des piliers et d'augmenter l'homogénéité de leur distribution.

Séparer l'aldéhyde du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation afin d'éviter son oxydation ou sa transformation en produits secondaires étant donné qu'il est plus sensible aux altérations que l'alcool ou l'acide (réalisation de sa précipitation par une solution d'hydrogénosulfite de sodium. Cette opération peut être réalisée avec le catalyseur FAMA₅ en particulier.

APPENDICE A LISTE DES SYMBOLES ET DES ABBREVIATIONS

H_0 : Fonction d'acidité de Hammett.

TPD : Désorption à température programmée.

PILCs : Pillared Inter Layer Clay (Argile à inter couches pontées).

Al_{13} : l'ion Keggin de formule chimique $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

CEC : Capacité d'échange cationique.

pH : Potentiel d'hydrogène, $Ph = -\log_{10}[H_3O^+]$.

pK_a : grandeur caractéristique d'un couple acido-basique ($pK_a = -\log K_a$, avec



Spectroscopie Mössbauer : Technique basée sur la résonance nucléaire gamma sans recul, découverte par Mössbauer prix Nobel de physique 1961. Elle donne des renseignements sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leurs positions dans le réseau cristallin.

H_2 TPR : Réduction à température programmée par de l'hydrogène gazeux.

SEAC : Spectroscopie électronique pour analyse chimique.

Fe-PILCs : Argile à inter couches pontées au fer.

Maghemite : oxyde de fer γFe_2O_3 .

Magnétite : oxyde de fer Fe_3O_4

AZA : Argile de Zénith pontée à l'aluminium.

FAZA : Argile de Zénith pontée au fer et aluminium.

PEHD : Polyéthylène à haute densité.

UV-DRS : Spectroscopie UV à Reflectance diffuse.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

TPD ammoniac : Désorption à température programmée de l'ammoniac.

TPR ammoniac : Réduction à température programmée par de l'ammoniac.

IR-TF : Infra Rouge à Transformé de Fourier.

PAACs: Pillared Acid-Activated Clays (Argile pontée activée à l'acide).

PAF: Perte au feu à 900°C.

AMB : Argile de M'zila Brute.

AMP : Argile de M'zila purifiée (montmorillonite sodique : montm-Na).

HFA : Solutions contenant des mélanges de cations polyhydroxyferrique et polyhydroxyaluminique de rapports Fe/Al différents.

AMA : Argile de M'zila Purifiée et Pontée à l'Aluminium.

FMA : Argile de M'zila Purifiée et Pontée au Fer.

FAMAx : Argile de M'zila Purifiée et Pontée à l'Aluminium et au Fer de rapport Fe/Al=x avec x=0, 1/5, 1/2, 4/5, 1, 6/5, 2, 5, ∞.

d_{hkl} : distance inter réticulaire (ou inter lamellaire).

BET : Brunauer, Emmet et Teller.

TBHP : Hydroperoxyde de tertio-butyle.

CEA-PLS: Concerted European Action – Pillared Layered Structure.

Gibbsite : Variété cristalline d'oxyde d'aluminium hydraté de formule $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Hématite : α - Fe_2O_3 , oxyde de fer commun à des sols

Goëthite : minéral composé d'oxyde de fer contenant un hydroxyle, de formule α - $FeO(OH)$

Lépidocrocite: γ - $FeO(OH)$

MET: Microscope électronique à transmission

Substitution isomorphe: Remplacement d'un ion structural par un autre de charge identique ou différente sans altération fondamentale de la structure du minéral (i.e. remplacement de Al^{3+} octaédrique par Fe^{3+} ou Fe^{2+} ou Mg^{2+}).

Espace interfoliaire: Espace entre deux feuillets d'argiles (phyllosilicates)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. R. A. Sheldon, J.K. Kochi. «Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds», Academic Press, New York. 1981, Chap. 3, pp. 35.
2. R. A. Sheldon, J.K. Kochi. «Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds», Academic Press New York. 1981, Chap. 6, pp. 171.
3. R. A. Sheldon, J.K. Kochi. «Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds», Academic Press, New York. 1981, Chap. 8, p. 220.
4. R.H.S. Robertson, (1986) Fuller's earth, «A history of Calcium montmorillonite», J. occasional Publication, Ed. Voltura Press, 412 pages.
5. Reichle, W.T., «Synthesis of anionic clay-minerals (mixed metal-hydroxides, hydrotalcite)», J. Solid State Ionics, Vol. 22, 1986a, pp. 135–141.
6. Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., «Immobilization of PenicilliAcylase on Calcined Layered Double». J. Catal. Today. Vol. 11, 1991, pp.173.
7. Trifiro, F., Vaccari, A., Del Piero, G., 1988. In : Unger, KK., Roquerol J., Sing, K.S.W., Kral, H. (Eds), «Characterization of Porous Solids», Elsevier, Amsterdam, NL., p.571.
8. Li, L., Ma, S., Zhang, Y., Bao, Y., 1995a. Jilin Daxuae Ziran Kexue Xuebao 2, 87.
9. Li, L., Ma, S., Zhang, Y., Bao, Y., 1995b. Chem. Abstr. 123, 117381z.
10. Schoonheydt, R.A.,. In: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (Eds), «Introduction to Zeolite», J. Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, NL, 1991, p. 201.
11. D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier, and J.S. Magee, «Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations» Jr., U.S. Patent 4248739 (1981).
12. F. Figueras, A. Mattrod-Bashi, G.Fetter, A. Thrierr, and J.V. Zanchetta, «Preparation and thermal properties of Zr-intercalated Clays», J. Catal, Vol. 119, n°.1, 1989, pp. 91.

13. E.M. Farfan-Torres, E. Sham, and P. Grange, «Acidity studies on pillared clays (PILCs) by pyridine adsorption», J. Catal. Today, Vol. 15, 1992, pp. 515.
14. M. R. Basila., T. R. Kantner: J. Phys. Chem. Vol. 71, 1967, pp. 467.
15. Theng, B.K.G., «The Chemistry of Clay-Organic Reactions», 1974. Hilger, London, UK.
16. Soma, Y., Soma, M., Harada, I., J. Phys. Chem. Vol. 88, 1986a , pp. 3034.
17. Soma, Y., Soma, M., Harada, I., J. Contaminant Hydrology Vol. 1, 1986b , pp. 95.
18. Cornelis, A., Laszlo, P., Janssen Chimica Acta Vol. 8, 1990, pp. 3.
19. J. Shabtai, Chim. Ind., Vol. 61, 1979, pp. 734 .
20. T.J. Pinnavaia, «Intercalated Clay Catalysts», J. Science, Vol. 220, no. 4595, 1983, pp. 365-371.
21. R. Burch (ed.), «Pillared Layered Structures». Catal. Today. Vol. 2, 1988, pp. 185.
22. F. Figueras, «Method for one-step synthesis of methyl t-butyl ether», J. Catal. Rev. -Sci. Eng. Vol. 30, 1988, pp. 457-499,.
23. M.L. Occelli, in Keynotes in Energy- Related Catalysis (S. Kaliaguine, ed.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 35, Elsevier Science, Amsterdam, 1988, p. 101.
24. D.E.W. Vaughan, «Perspectives in Molecular Sieve Science» (W. H. Flank and T. E. Whyte. ACS Symp. Series Vol. 368. American Chemical Society. Washington, DC., 1988, p. 308.
25. I.V. Mitchell (ed.), «Pillared Layered Structure: Current Trends and Applications», Elsevier Applied Science, London, 1990.
26. E.M. Farfan and P. Grange, «Study of phosphorus-modified Al-pillared montmorillonite», J. Chim. Phys., vol. 87, 1990, pp. 1547.
27. G. Lagaly and K. Beneke, «Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds», J. Colloid & Polymer Science. Volume 269, 1991, pp. 1198-1211.

28. J.M. Thomas and C.R. Theocharis, in *Perspectives in Catalysis, a Chemistry for the 21st Century* (IUPAC) (J.M. Thomas and K.I. Zamaraev, eds), Blackwell Scientific, Oxford, 1992, p.465.
29. T.J. Pinnavaia, in *Materials Chemistry, an Emerging Discipline* (L.V. Interrante, L. A. Caspar, and A. B. Ellis. EDS.), *Advances in Chemistry Series*, Vol. 245, American Chemical Society, Washington, DC, 1995, p. 283.
30. A. Clearfield, in *Advances in Catalysts and Nanostructured Materials. Modern Synthetic Methods* (W.R. Moser, ed.), Academic Press, San Diego, 1996, pp. 345.
31. R.W. McCabe, in *Inorganic Materials* (D.W. Bruce and D.O'Hare, eds.), John Wiley & Sons, Chichester, 1996, pp. 313.
32. J.F. Lambert and G. Poncelet, «Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations», *J. Topics Catal.*, Vol. 4, 1997, pp. 43-56.
33. S.A. Solin, «Clays and clay intercalation compounds: properties and physical Phenomena» *J. Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 27, 1997, pp. 89-115.
34. J.T. Klopogge, «Synthesis of smectites and porous. pillared clay catalysts» *J. Porous Mater.*, Vol. 5, 1998, pp. 5-41.
35. R. Szostak and C. Ingram, in *Catalysis by Microporous Materials* (H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, and J.B. Nagy, eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 94, Elsevier Science, Amsterdam, 1995, pp. 13.
36. D. Petridis, in «*Nanophase Materials: Synthesis-Properties-Applications*» (G.C. Iladjipanyis and R.W. Siegel, eds.), *NATO ASI Series Vol. 260*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1994, pp. 747
37. K. Ohsuka, «Preparation and properties of two-dimensional microporous pillared interlayered solids», *J. Chem. Mater.*, vol. 9, 1997, pp. 2039.
38. J.J. Fripiat, in «*handbook of Heterogeneous Catalysis*» (G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, eds.), *VCH, Weinheim*, 1997, pp. 387.
39. P. Cool and E. F. Vansant, in «*Molecular Sieves-Science and Technology*», Vol. 1, *Synthesis* (H.G. Karge and J. Weitkamp, eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1998, pp. 265.

40. A. A. G. Tomlinson, «Characterization of pillared layered structures», J. Porous Mater., Vol. 5, 1998, pp. 259.
41. A. Clearfield, «Synthesis of Microporous Materials» Chem. Mater., Vol. 10, 1998, pp. 2801.
42. S. Chevalier, R. Franck, II. Suquet, J. F. Lambert, and D. Barthomeuf, «Al-Pillared saponites. Part. 1: IR studies», J. Chem. Soc., Faraday Trans., Vol. 90, 1994, pp. 667 – 674.
43. L. Bergaoui, J.F. Lambert, M. A. Vicente-Rodriguez, L. J. Michot, and F. Villiéras, «Porosity of Synthetic Saponites with Variable Layer Charge Pillared by Al₁₃ Polycations», Langmuir, vol. 11, 1995, pp. 2849.
44. M. A. Vicente, M. A. Bañares-Muños, M. Suárez, J.M. Pozas, J. D. López-González, J. Santamaria and A. Jiménez-López, «Pillaring of high iron content saponite with aluminum polycations : Surface and catalytic properties», Langmuir, vol. 12, 1996, pp. 5143.
45. M. A. Vicente, M. Suárez, M. A. Bañares-Muños, and J.M. Martin Pozas, Clays Clay Miner.vol. 45, 1997, pp. 761.
46. J. T. Klopogge, E. Booy, J. B. II. Jansen, and J. W. Geus, «The effect of thermal treatment on the properties of hydroxy-Al and hydroxy-Ga pillared montmorillonite and beidellite», J. Clay Miner., Vol. 29, 1994, pp. 153-167.
47. J. Miehé-Brendlé, L. Khouchaf, J. Baron, R. le Dred, and M.- II. Tuilier, «Zr-exchanged and pillared beidellite: preparation and characterization by chemical analysis, XRD and Zr K EXAFS », J. Microporous Mater., Vol. 11, n°3-4, 1997, pp.171-183.
48. R. Swarnakar, K. B. Brandt, and R. A. Kydd, «Catalytic activity of Ti- and Al-pillared montmorillonite and beidellite for cumene cracking and hydrocracking », J. Appl. catal., A: Gen, vol. 142, 1996, pp. 61-71.
49. L. J. Michot, D. Tracas, B. S. Lartiges, F. Lhote, and C. II. Pons, «Partial pillaring of vermiculite by aluminium polycations»Clay Miner., Vol. 29, n°1, 1994, pp.133-136.
50. J. Sterte and J. Shabtai, «Cross-linked smectites: V. Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminum montmorillonites and fluorhectorites», J. Clays Clay Miner., Vol. 35, 1987, pp. 429.

51. M. de Bock, N. Maes, P. Cool, I. Heylen, and E. F. Vansant. «Theoretical evaluation of pillared clay adsorbents: Part III. The total porosity and macrostructure of Al-pillared Montmorillonite and Hectorite» J. Porous Mater., Vol. 3, 1996, pp. 157.
52. P. Cool and E. F. Vansant. «Preparation and Characterization of zirconium pillared laponite and hectorite», Microporous Mater., Vol. 6, n^o.1, 1996, pp. 27-36.
53. J. R. Butruille, L. J. Michot, O. Barres, and T.J. Pinnavaia, «Fluorine-mediated acidity of alumina pillared fluorohectorite», J. Catal., Vol. 139, 1993, pp. 664.
54. J. Gaaf, R. A. van Santen, A. Knoester, and B. van Wingerden, «Synthesis and catalytic properties of pillared nickel substituted mica montmorillonite clays» J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, pp. 655.
55. P. Cool, N. Maes, I. Heylen, M. de Bock, and E. F. Vansant. «Theoretical evaluation of pillared clay adsorbents: Part II. Differences in porosity between Al-pillared Laponite and ». J. Porous Mater., Vol. 3, 1996, pp. 157.
56. Carrado, K. A., Kostapapas, A., Suib, S. L., Coughlin, R. W., «., Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ions». Solid State Ionics, Vol. 22, n^o1, 1986, pp. 117-125.
57. Occelli, M.L, «New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts», J. Mol. Catalysis ., Vol. 35, 1986, pp. 377.
58. Burch, R. (Ed), «Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts», vol. 26, n^o 2, 1995, pp. 185-206.
59. Vaughan, D. E. W., 1987. US Patent 4,666,877 to W. R; Grace & Co.
60. Vaughan, D. E. W., 1988. In: Flank, W. H., Whyle, T. E. (Eds.), «Perspectives in Molecular Sieve Science» ACS Symp. Series American Chemical Society, Washington, DC, USA, vol. 368, 1988, p.308.
61. Figueras, F., «Pillared clays as catalysts» Catal. Rev-Sci. Eng. Vol. 30, 1988, pp. 457.
62. Besson G., Decarreau A., Manceau A., Sanz J. & Suquet H, «Organisation interne du feuillet. In "Matériaux Argileux. Structure, propriétés et applications». A. Decarreau Ed, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe

Français des Argiles, 1990, 5-166.

63. Mitchell, I.V. (Ed.), Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications, Elsevier Applied Science, London, UK. 1990.

64. D. Plée, F. Borg, L. Gatinéau, J. J ; Fripiat, « High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays (Etude RMN ^{29}Si et ^{27}Al à l'état solide et haute résolution d'argiles intercalées», J. Am. Chem. Soc, vol. 107, 1985, pp. 2362-2369.

65. D. Plée, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, « Étude écologique des érablières de l'île d'Orléans. Université Laval», 425 p, 1984.

66. S. Yamanaka and G. W. Brindley, «High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride» Clays Clay Miner., vol. 27, 1979, pp.119.

67. R. Burch C. I. Warburton, «Zr-containing pillared interlayer clays» J. Catal., Vol.97, 1986, pp. 503.

68. J. P. Sterte, «Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite» Clays Clay Miner., vol. 34, 1986, pp. 658-664.

69. S. Yamanaka, T. Nishihara, and M. Hattori, «a process comprising of intercalating titania» J. Mater. Chem. Phys., vol.17, 1987, pp.87-101.

70. A. Bernier, L. F. Admaia, and P. Grange, «Synthesis and characterization of titanium pillared clays: influence of the temperature of preparation» Appl. Catal., 77, 1991, pp. 269.

71. H. L. Del Castillo and P. Grange. «Pillared layered materials: Preparation and catalytic activity of Titanium pillared montmorillonite», J. Appl. Catal. A: Gen., vol 103, 1993, pp.23.

72. F. Kooli, J. Bovey, and W. Jones, «Dependence of the properties of titanium-pillared clays on the host matrix: a comparison of montmorillonite, saponite and rectorite pillared materials» J. Mater. Chem., vol. 7, 1997, pp. 153.

73. T.J. Pinnavaia, S.D. Landau, M. S. Tzou, I. D. Johnson, and M. Lipsicas. «New chromia pillared clay catalysts» J. Am. Chem. Soc., Vol. 107, n°16, 1985, pp. 4783-4785..

74. A. Drijaca, J. R. Anderson, L. Spiccia, and T. W. Turney, «Intercalation of Montmorillonite with Individual Chromium(III) Hydrolytic Oligomers», *J. Inorg. Chem.*, Vol. 31, 1992, pp. 4894.
75. B. M. Choudary, A. D. Prasad, V. Swapna, V. L. K. Valli, and V. Bhuma, «Chromium pillared clay catalysed allylic oxidation and oxidative protection of allyl ethers and amines: a simple and convenient procedure» *Tetrahedron*, Vol.48, 1992, pp. 953.
76. R. Toranzo, M. A. Vicente, and M. A. Bañares-Muños, «Pillaring of a saponite with aluminum-chromium oligomers. Characterization of the solids obtained» *Chem. Mater.*, 9, 1997, pp. 1829-1836.
77. M. Sychev, V. H. J. de Beer, A. Kodentsov, E. M. van Oers, and R. A. van Santen, «Chromia- and Chromium Sulfide-Pillared Clays: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity for Thiophene Hydrodesulfurization» *J. Catal.*, Vol. 168, 1997, pp.245.
78. E. G. Rightor, M. S. Tzou, and T.J. Pinnavaia, «Iron oxide pillared clay with large gallery height: Synthesis and properties as a Fischer- Tropsch catalyst», *J. Catal.*, vol. 130, 1991, pp. 29.
79. W. Y. Lee, R. H. Raythatha, and B. J. Tatarchuk, «Pillared Clay Catalysts Containing mixed-metal Complexes, I. Preparation and Characterisation» *J. Catal.*, vol.115, 1989, pp. 159.
80. S. Yamanaka, T. Doi, S. Sako, and M. Hattori, «High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite» *Mater. Res. Bull.*, vol. 19, n°2, 1984, pp. 161-168.
81. M. A. Martin- Luengo, H. Martins-Carvalho, J. Ladrière, and P. Grange, «Fe(III) pillared montmorillonites: preparation and characterization» *Clay Miner.*, Vol. 24, 1989, pp. 495.
82. A. Bellaloui, D. Plée, and P. Meriando, «Gallium containing pillared interlayer clays: preparation, characterization and catalytic properties» *Appl. Catal.*, Vol. 63, n°2, 1990, L7-L10.
83. A. Gil and M. Montes, «Porous clays and pillared clays, based catalysts» *J. Mater. Chem.* Vol.4, 1994, pp.1491.
84. N. D. Hutson, M. J. Hockstra, and R. T. Yang, «Control of Microporosity of Alumina- Pillared Clays: Effects of pH, Calcination Temperature and Clay Cation Exchange Capacity» *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol.28, 1990, pp.447.

85. G. Guiu, A. Gil, M. Montes, and P. Grange, «Preparation and Characterization of pillared clay and Physico-Chemical Characterization» J. Catal., Vol. 168, 1997, pp. 450

86. Purnell, J. H., «Some observations on the synthesis and characterization of pillared layered materials of varied pillar density». Catal. Letters vol. 14, n°1, 1992, pp 11-13.

87. K. A. Carrado, A. Kostapapas, S. L. Suib, and R. W. Coughlin, «Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ion» Solid State Ionics, Vol. 22, n°1, 1986, pp.117-125.

88. K. A. Carrado, S. L. Suib, N. D. Skoularikis, and R. W. Coughlin, «Chromium(III)-doped pillared clays (PILC's) »Inorg. Chem., Vol. 25, n°23, 1986, pp. 4217-4221.

89. N. D. Skoularikis, R. W. Coughlin, A. Kostapapas, K. A. Carrado, and S. L. Suib., « Catalytic performance of iron(III) and chromium(III) exchanged pillared clays», Appl. Catal., Vol.39, n°1-2, 1988, pp. 61-76.

90. F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, and L. Gatinéau. « Pillaring of synthetic hectorite by mixed ($\text{Al}_{13-x}\text{Fe}_x$) pillars». Clay Miner., Vol. 28, 1993, pp. 109.

91. J. Barrault, C. Zivkov, F. Bergaya, L. Gatinéau, N. Hassoun, H. van Damme, and D. Mari, «Iron-doped pillared laponites as catalysts for the selective conversion of syngas into light alkenes», J. Chem. Soc., Chem Commun., n°21, 1988, pp. 1403-1404.

92. F. Bergaya, and J. Barrault, « in Pillared Layered Structure: Current Trends and Application», Elsevier, London, 1990, p. 167.

93. F. Bergaya, N. Hassoun, L. Gatinéau, and J. Barrault, «Mixed Al-Fe Pillared laponites : Preparation, Characterization and Catalytic Proprieties in singas Conversion in Preparation of Catalysts V», J. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 63, 1991.

94. J. Barrault, L. Gatinéau, N. Hassoun, and F. Bergaya. «Selective syngas conversion over mixed Al-Fe pillared laponite clay». Energy Fuels, Vol. 6, 1992, pp. 760.

95. T. Mandalia, M. Crespin, D. Messad, and F. Bergaya, «larges interlayers repeat distances observed for montmorillonite treated by Al Fe and Fe pillaring solution» Chem. Soc., Chem Commun., vol 19, 1998, pp. 2111-2112.

96. T. Bakas, A. Moukarika, V. Papaefthymiou, and A. Ladavos, *Clays Clay Miner.*, Vol. 42, 1994, pp.63.
97. L. Storaro, M.Lenarda, R. Ganzerla, and A. Rinaldi, «Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions» *Microporous Mater.*, Vol.6, n°2, 1996, pp. 55-63.
98. M. Lenarda, R. Ganzerla, L. Storaro, S. Enzo, and R. Zaroni, « Bifunctional catalysts from pillared clays: vapour phase conversion of propene to acetone catalyzed by iron and ruthenium containing aluminium pillared bentonites» *J. Mol. Catal.*, Vol. 92, n°2, 1994, pp. 201-215.
99. L. Storaro, R. Ganzerla, M.Lenarda, and R. Zaroni, «Vapour phase deep oxidation of chlorinate hydrocarbons catalyzed by pillared bentonites» *J. Mol. Catal.*, Vol. 97, n°3, 1995, pp. 139-143.
100. I. Kiricsi, A. Molnár, I. Pálinkó, and K. Lázár, in «Catalysis by Microporous Materials (H. K. Beyer, H. G. Karge, and J. B. Nagy, eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*», Vol. 94, 1995, p. 63, Elsevier Science, Amsterdam.
101. I. Pálinkó, K. Lázár, I. Hannus, and I. Kiricsi, «Step toward nanoscale Fe moieties; intercalation of simple and Keggin-type iron – containing ions in between the layers of Na- montmorillonite», *J. Phys.Chem. Solids*, Vol. 57, 1996, pp. 1067.
102. J. Valyon, I. Pálinkó, and I. Kiricsi, «Modified montmorillonites as potential no decomposition catalysts: characterization by temperature-programmed reduction » *React; Kinet. Catal. Lett.*, vol. 58, n°2, 1996, pp. 249-253.
103. I. Pálinkó, A. Molnár, J. B. Nagy, J.-C. Bertrand, K. Lázár, J. Valyon, and I. Kiricsi, « Mixed-metal pillared layer clays and their pillaring precursors», *J.Chem. Soc FaradayTrans.*, Vol.93, 1997, pp.1591-1599.
104. D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang, and J. Ren,«Preparation and characterization of hydroxy-FeAl pillared clays» *Clays Clay Miner.*, Vol.41, n°3, 1993, pp. 317-327.
105. A. de Stefanis, G. Perez, and A. A. G. Tomlinson, «Pillared layered structures vs. zeolites as sorbents and catalysts. I: Hydrocarbon separations on two alumina-pillared clays and an α -tin phosphate analogue», *J. Mater. Chem.*, vol. 4, n°6, 1994, pp. 959-964.

106. A. K. Ladavos, P. N. Trikalitis, and P. J. Pomonis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol.106, 1996, pp.241.
107. C. Breen and P. M. Last, *J. Mater. Chem.*, Vol. 4, 1994, pp. 959.
108. C. Colombo and A. Violante, «Effect of ageing on the nature and interlayering of mixed hydroxy Al-Fe-montmorillonite complexes», *Clay Miner.*, Vol. 32, n°1, 1997, pp. 55-64.
109. P. Cañizares, J. L. Valverde, M. R. Sun Kou, and C. B. Molina, «Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study» *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 29, n°3, 1999, pp. 267-281.
110. I. Heylen, N. Maes, P. Cool, M. de Bock, and E. F. Vansant, «Theoretical evaluation of pillared clay adsorbents: Part IV: The microporosity of Fe- and mixed Fe-Zr-pillared montmorillonite» *J. Porous Mater.*, Vol. 3, 1996, pp. 217-225.
111. N. Maes, I. Heylen, P. Cool, and E. F. Vansant. «The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity», *Appl. Clay Sci.*, Vol. 12, 1997, pp. 43-60.
112. I. Heylen, and E. F. Vansant, «The difference in adsorption capacity between Fe-PILCs and modified Fe-BuA- and Fe-Zr-PILCs» *Microporous Mater.*, vol. 10, n°1-3, 1997, pp. 41-50.
113. A. Molinard and E. F. Vansant, *Adsorption*, Vol.1, 1995, pp. 49.
114. J. Jamis, A. Drljaca, L. Spiccia, and T. D. Smith, «FTIR spectroscopic study of the adsorption of hydrogen cyanide by metallo-oxide pillared clays», *Chem. Mater.*, Vol.7, n°11, 1995, pp. 2078-2085.
115. S. Yamanaka, and M. Hattori, «Iron oxide pillared clay» *Catal. Today*, Vol. 2, n°2-3, 1988, pp. 261-270.
116. N. Maes, and E. F. Vansant, «Theoretical evaluation of Pillared Clay Adsorbents: The microporosity of Fe- and Mixed Fe-Zr-Pillared Montmorillonite» *Microporous Mater.*, vol. 4, 1995, pp. 43.
117. A. Meyer, L. Huerta, and C de la Cruz, *Ciencia*, Vol. 2, 1994, pp. 97.
118. S. Shimatzu, W. Teramoto, M. Miura, and T. Uematsu, «Pillarization of lithium hectorite with metal complexes bearing large chelate ligands» *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 8, n°12, 1989, pp. 1368-1370.

119. T. Mishra, K. M. Parida, and S. B. Rao, «Transition metal oxide pillared clay. Part 1: a comparative studies of a textural and aciditic properties of Fe(III) pillared montmorillonite and pillared acid activated montmorillonite », J. Colloid Interf. Sci., Vol.183, 1996, pp. 176.
120. T. Mishra and K. M. Parida, « Transition-metal oxide pillared clays. Part 2: A comparative study of textural and acidic properties of manganese (III) pillared montmorillonite and pillared acid-activated montmorillonite », J. Mater. Chem., Vol. 7, n°3, 1997, pp. 147–152.
121. T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal pillared clay. 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite», Appl. Catal. A: Gen., vol. 166, n°1, 1998, pp. 123-133.
122. T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal pillared clay: Part 3: A para selective catalyst for nitration of chlorobenzene», J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 121, n°1, 1997 , pp. 91-96.
123. T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal oxide pillared clay : 5. Synthesis, characterisation and catalytic activity of iron-chromium mixed oxide pillared montmorillonite», Appl. Catal. A: Gen., Vol. 174, n°1-2, 1998, pp. 91-98.
124. S. Yamanaka, T. Nishihara, and M. Hattori, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 111, 1988, pp.283.
125. S. Yamanaka, Y. Inoue, M. Hattori, F. Okumura, and M. Yoshikawa, «Preparation and properties of clays pillared with SiO₂-TiO₂ sol particles» Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 65, n°9, 1992, pp. 2494-2500.
126. S. Yamanaka, and K. Takahama, «in Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids (C. A. C. Sequeira and M. J. Hudson, eds.)», Kluwer Academic, Dordrecht, 1993, pp. 237.
127. S. Yamanaka, K. Takahama, K. Kunii and M. Shiotani, «¹²⁹Xe nuclear magnetic resonance study on the pore structures of SiO₂-TiO₂ sol pillared» J. Clay Sci., Vol.9, n°3, 1994, pp. 149-158.
128. Y.-S; Han, H. Matsumoto, and S. Yamanaka, « Preparation of new silica sol-based pillared clays with high surface area and high thermal stability», Chem. Mater., Vol. 9, n°9, 1997, pp. 2013-2018.

129. Y.-S; Han, and S. Yamanaka, «Preparation and Adsorption Properties of Mesoporous Pillared Clays with Silica Sol» J. Porous Mater., Vol.5, n^o2, 1998, pp.111 -119.
130. Y.-S; Han, and J.-H. Choy, J. Mater. Chem., Vol. 8, 1998, pp. 1459.
131. J.-H. Choy, J. H. Park, and J. B. Yoon, Bull. Korean. Chem. Soc., Vol. 19, 1998, pp. 1185.
132. E. R. Herrero, S. G. Casuscelli, M. C. Piqueras, and J. D. Fernandez, in Proceedings 16th Ibero-American Symposium on Catalysis (A. Centeno, S. A. Giraldo, and E. A. Pérez Moro, eds.), Centro de Investigaciones en Catálisis, UIS, Bucaramanga, Colombia, 1998, pp. 769.
133. Y.-S; Han, S. Yamanaka, and J.-H. Choy, «A new thermally stable SiO₂ - Cr₂O₃ sol pillared montmorillonite with high surface area », Appl. Catal. A: Gen., Vol. 174, n^o1-2, 1998, pp. 83-90.
134. M. A. Vicente Rodriguez, J. D. López González, and M. A. Bañares Muñoz, Microporous Mater., Vol.4, 1995, pp. 251.
135. C. Breen, F. D. Zahoor, J. Madejová, and P. Komadel, «characterization and catalytic activity of acid-treated, size fractionated smectites» J. Phys.Chem. B, Vol. 101, n^o27, 1997, pp. 5324-5331.
136. R. Mokaya, W. Jones, M. E. Whittle, and M. E. Davies, «The microstructure of alumina pillared acid-activated clays», J. Porous Mater., Vol. 1, 1995, pp. 97.
137. R. Mokaya, and W. Jones, in ION-EX 93, Proceedings of the Conference on Ion Exchange Materials (A. Dyer, M. J; Hudson, and P. A. Williams, eds.), Special Publication Vol. 122, The Royal Society of Chemistry, London, 1993, pp. 231.
138. R. Mokaya, and W. Jones, in Multifunctional Malodorous Inorganic Solids (C. A. C. Sequeira and M. J. Hudson, eds.), NATO ASI Series Vol. 400, Kluwer Academic, Dordrecht, 1993, pp.425.
139. R. Mokaya, W. Jones, M. E. Davies, and M. E. Whittle, «Preparation of alumina-pillared acid-activated clays and their use as chlorophyll adsorbents», J. Mater. Chem., Vol. 3, n^o4, 1993, pp. 381-387.
140. R. Mokaya, W. Jones, M. E. Davies, and M. E. Whittle, «Pillared acid-activated clay catalysts», J. Am. Oil. Chem. Soc., Vol. 70, n^o8, 1993, pp. 24.

141. R. Mokaya, and W. Jones, «Pillared acid-activated clay catalysts», J. Chem. Soc., Chem Commun., n°8, 1994, pp. 929-930.

142. R. Mokaya, W. Jones, M. E. Davies, and M. E. Whittle, «The mechanism of chlorophyll adsorption on acid-activated clays» J. Solid State Chem., Vol. 111, n°1, 1994, pp.157-163.

143 J. Bovey, E. Fowles, W. Jones, R. Mokaya, and M. E. Davies, British Patent PCT/GB94/02480 (1995).

144. J. Bovey, and W. Jones, «Characterisation of Al-pillared acid activated clay», J. Mater. Chem., Vol. 5, n°11,1995, pp. 2027-2035.

145. R. Mokaya, and W. Jones, « Pillared clays and pillared acid-activated clays : a comparative study of physical, acidic, and catalytic properties», J. Catal., Vol. 153, n°1, 1995, pp. 76-85.

146. R. Mokaya, and W. Jones, «The microstructure of alumina pillared acid-activated clays», J. Porous Mater., Vol. 1, n°1,1995, pp. 97-110.

147. F. Kooli and W. Jones, «Preparation and characterization of Ti-pillared acid-activated clay catalysts», J. Clay Miner., Vol. 31, n°4, 1996, pp. 501-506.

148. F. Kooli and W. Jones,« Al and Zr pillared acid-activated saponite clays : characterization and properties»J. Mater. Chem., Vol. 8, n°9, 1998, pp. 2119-2124.

149. T.J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S.D. Landau, R. H. Raythatha,«The pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxocations of aluminium» J. Mol. Catal., Vol. 27, 1984, pp. 195-212.

150. M.L.Occelli, S.D. Landau, and T.J. Pinnavaia, «Cracking selectivity of a delaminated clay catalyst», J. Catal., Vol. 90, n°2, 1984, pp. 256-260.

151. J. G. Pacheco, J. A. de los Reyes, and G. A. Fuentes, in Proceedings 16th Ibero- American Symposium on Catalysis (A. Centeno, S. A. Giraldo, and E. A. Páez Moro, eds.), Centro de Investigaciones en Catálisis, UIS, Bucaramanga, Colombia, 1998, pp. 55.

152. J. T. Klopprogge, W. J. J. Welters, E. Booy, V. Il. J. de Beer, R. A. van Santen, J. W. Geus, and J. B. Il. Jansen, « catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for tiophen hydrodesulfurization», *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 97, n°1,1993, pp. 77-85.
153. T. Yamaguchi, *Appl. Catal.*, Vol. 61, 1990, pp. 1.
154. R. Burch and C. I. Warburton,« Sulphide pillared interlayer clays», *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, n°2, 1987, pp. 117-118.
155. M. Sychev, N. Kostoglod, E. M. van Oers, V. Il. J. de Beer, R. A. van Santen, J. Kornatowski, and M. Rozwadowski, in *Catalysis by Microporous Materials* (H. K. Beyer, H. G. Karge, I. Kiricsi and J. B. Nagy, eds.), *Studies in Surface Science Catalysis*, Vol. 94, Elsevier Science, Amsterdam, 1995, pp. 39.
156. M. Sychev, N. Kostoglod, E. M. van Oers, V. Il. J. de Beer, R. A. van Santen, J. Kornatowski, and M. Rozwadowski, in *Catalysis by Microporous Materials* (H. K. Beyer, H. G. Karge, I. Kiricsi and J. B. Nagy, eds.), *Studies in Surface Science Catalysis*, Vol. 94, Elsevier Science, Amsterdam, 1995, pp. 39.
157. E. Iwamatsu, E. Hayashi, Y. Sanada, S. Ahmed, S. A. Ali, A. K. K. Lee, H. Hamid, and T. Yoneda, «Temperature-programmed desorption and reduction of sulfided alumina-pillared montmorillonite», *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 179, n°1-2, 1999, pp.139-144.
158. R. Ramos, A. López, M. J. Martinez, S. Robles, A. Castillo, G. Sandoval, and J. M. Dominguez, in *Proceedings 16th Ibero-American Symposium on Catalysis* (A. Centeno, S. A. Giraldo, and E. A. Páez Moro, eds.), *Centro de Investigaciones en Catálisis*, UIS, Bucaramanga, Colombia, 1998, pp. 33.
159. C. E. Ramos-Galvan, G. Sandoval-Robles, A. Castillo-Mares, and J. M. Dominguez, *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 150, 1997, pp. 37.
160. E. M. Farfan-Torres, and P. Grange,«Montmorillonite à colonnes de zirconium. Influence de la charge réduite de l'argile», *J. Catalysis Science and Technology* (S. Yoshida, N. Takezawa, and T. Ono, eds.), *Kodansha/Elsevier*, Tokyo, 1991, pp. 97-103.
161. M. Katoh, H. Fujisawa, and T. Yamagushi, in *Acid-Base Catalysts II* (H.Hattori, M. Misono, and Y. Ono, eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 84, Elsevier Science, Amsterdam, 1994, pp. 263.
162. T. Bouchet, H. Fujisawa, M. Katoh, and T. Yamagushi, in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art1994* (J. Weitkamp, Il. G. Karge, Il.

Pfeifer, and W. Hölderich, eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84, Elsevier Science, Amsterdam, 1994, pp. 2029.

163. L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, and F. Figueras, Microporous Mater., Vol. 2, 1994, pp. 525.

164. R. A. Sheldon, J.K. Kochi. «Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds», Academic Press, New York. 1981.

165. S.Y. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden, «Tetrapropylammonium Perruthenate, $\text{Pr}_4\text{N}^+\text{RuO}_4^-$, TPAP : Catalytic Oxidant For Organic Synthesis», J. Synthesis, 1994, pp. 639.

166. M. Hudlicky, «Oxidations in Organic Chemistry», American Chemical Society, Washington, DC, 1990.

167. G. Calnelli. G. Cardillo. «Chromium Oxidations in Organic Chemistry». Springer. Berlin. 1984.

168. R. A. Sheldon, Top. Curr. Chem. Vol. 164, 1993, pp. 23.

169. R. A. Sheldon, «Fine Chemical by Catalytic Oxidation », **Chemtech**, vol. 21, n° 9, 1991, pp. 566-576.

170. A. Strecker, Ann. Vol. 93, 1855, pp. 370.

171. J. Levee, A. Pintar, Catal. Today, Vol. 53, 1999, pp. 61-72.

172. F. Luck, Environement Catalysis, Preprints 1^{er} congrès international, Pise, Ed. G., Cent et coll., Rome (Italia), 1995, pp. 125

173. H. J. H. Fenton, «Oxidation of tartaric acid in the presence of iron». J. Chem. Soc., Vol. 65, 1894, pp. 899.

174. H. J. H. Fenton, «Oxidation of certain organic acids in the presence of ferrous salts» Proc. Chem. Soc., Vol. 15, 1899, pp. 224.

175. H. R. Eisenhauer, «Oxidation of phenolic wastes ferrous salt reagent», J. Water Poll. Control Fed., vol. 36, n° 9, 1964, pp. 1116-1128

176. E. Koubek, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. 14, 1975, pp. 348.

177. P. Striolo. H. Debellefontaine, J.N. Foussard, Tribune de l'Eau, 556/2 (1992) 9-18.

178. M. Falcon, B. Peyrille, P. Reilhac, J. N. Foussard, H. Debellefontaine, «Oxydation en voie humide de la pollution organique aqueuse par le peroxyde d'hydrogène. Procédé «wet peroxide oxidation» (WPO®). Etude de nouveaux catalyseurs (Wet oxidation of organic aqueous pollutants by hydrogen peroxide with the wet peroxide oxidation process (WPO®). Investigation of new catalysts)», J. Revue des sciences de l'Eau, Vol.6, n°4, 1993, pp. 411-426.

179. P. Daguet, B. Le Doeuff, J. P. Morin, 12èmes Journées Information Eaux, APTEN, ESIP, 1996, pp. 42-1.

180. M. G. Clerici, Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, pp. 21.

181. C. Liñ, X. Ye, R. Zhan, Y. Wu, «Hydroxylation du phénol par la phénanthroline de fer ferreux», J. Mol. Cat. A: Chem., Vol. 112, 1996, pp. 15-22.

182. T.-Y. Wei, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, J. of The Chin. Inst. Chem. Engrs., 21, 4, 1990, pp. 263-268.

183. H. Grigoropoulou, C. Philippopoulos, Wat. Sci. Tech., vol. 36, n° 2-3, 1997, pp. 151-154.

184. W. C. Schumb, C. N. Satterfield, R. L. Wentworth, «Hydrogen peroxide», J. American Chemical Monograph, 128, Rhinehold, 1955, pp. 463-464.

185. H. Gallard, «Modelisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H_2O_2 / Fe(II) et H_2O_2 / Fe(III)», Thèse de l'Université de Poitiers, 1998.

186. P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, « TiO_2 - assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO_2 colloidal solution », J. Mol. Cat. A: Chem., Vol. 129, n°2-3, 1998, pp. 257- 268.

187. W. G. Barb, J. H. Baxendal, P. George, K. R. Hargrave, «Reactions of ferrous and ferric ions with peroxide hydrogen» Trans. Faraday Soc., vol. 47, n° 5, 1951, pp. 462-591.

188. R. G. Zepp, B. C. Faust, J. Hoigne, «Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction », J. Environ. Sci. Technol., Vol. 26, n°2, 1992, pp. 313-319.

189. J. J. Pignatello, L. Q. Huang, «Degradation of poly chlorinated dibenzo- p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2, 4, 5-TBY photoassisted iron- catalysed

hydrogen peroxide», J. Wat. Res., vol. 27, n° 12, 1993, pp. 1731-1736.

190. J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, «Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment», J. Appl. Catal. B: Environ., Vol. 3, n°4, 1994, pp. 335-350.

191. R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky, Catal. Today, Vol. 53, 1999, pp. 133 - 144.

192. K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka, «Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation», J. Mol. Cat. A: Chem., Vol. 144, n°1, 1999, pp. 77-84.

193. E. Brillas, E. Mur, R. Saulea, L. Sanchez, J. Peral, X. Domenech, J. Casado, «Aniline mineralization by AOP's : anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton», processes Appl. Cat. B: Environ., Vol. 16, 1 n°1, 1998, pp. 31-42.

194. E. Brillas, J. Casado, «Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-», Chemosphere, Vol. 47, 2002, pp. 241-248.

195. A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, V. Camel, «Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation» Wat. Res., Vol. 36, 2002, pp. 3517-3522.

196. E. Fokedey, A. Van Lierde, Wat. Res., Vol. 35, 1974, pp. 140-152

197. N. Al-Hayek and M. Doré, «Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron», J. Water Research, Vol. 24, 1990, n° 8, pp. 973-982.

198. T. Tagawa, Y.-J. Seo, S. Goto, «Liquid oxidation of benzene to phenol over supported iron salts», J. Mol. Cat, Vol. 78, 1993, pp. 201-210.

199. G. Centi, S. Perathoner, T. Torre and M.G. Verduna, «Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton type catalysts», J. Catalysis Today, Vol. 55, 2000, pp. 61- 69.

200. W. K. Fajerberg, «Oxydation d'une solution aqueuse de phénol par le peroxyde d'hydrogène. Catalyse hétérogène par une zéolithe Fe-ZSM-5», Thèse de l'Université de Toulouse, 1997.

201. A. Dijksman, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon. Chem. Commun. 2000, 271-272.

202. D. C. Sherrington, G. Olason, «Oxidation of cyclohexène by t-butylhydroperoxide and dioxygen catalysed by polybenzimidazole- supported Cu, Mn, Fe, Ru and Ti complexes», J. Reactive & Functional polymers, Vol. 42, 1999, pp. 163-172.
203. D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer (Eds.), «The activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation», Plenum Press, New York, 1993.
204. Tebello Nyokong, Natasha Grootboom, «Iron perchlorophthalocyanine and tetrasulfophthalocyanine catalysed oxidation of cyclohexane using hydrogen peroxide, chloroperoxybenzoic acid and ter-butylhydroperoxide as oxidants», J. Mol. Catal. A: Chemical, Vol. 179, 2002, pp. 113 -123.
205. V. R. Choudary, D. K. Dumbre, B. S. Uphade, V. S. Narkhede. «Solvent- free oxidation of benzylalcohol to benzaldehyde by ter-butylhydroperoxides and/ or mixed hydroxides», J. of Mol. Catal. A: Chemical, Vol. 215, 2004, pp. 129 -135.
206. C. Liu, M Y. Shan, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, «Iron (II)-8-quinolinol/MCM-41-catalysed phenol hydroxylation and reaction mechanism» J. Catal., Vol. 168, n°1 1997, pp. 35 - 41.
207. M. Abdellaoui, «Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux en présence d'argiles pontées [Fe-Al] ou [Cu-Al]», Thèse de l'université de Poitiers (1999).
208. J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. M. Tatibouet, A. Louldi, N. Papayannakos, N. H. Gangas, «catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays», Appl. Catal. B: Environ., Vol. 27, 2000, L225-L230.
209. J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echchachoui, N. Frini- Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, «ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor», Appl. Catal. B: Environ., Vol. 15, 1998, pp. 269-274.
210. M. A. Centeno, R. Molina, S. Moreno, J. A. Odriozola, L. M. Martinez, J. G. Carriazo, «Gold supported on Fe, Ce, and Al pillared bentonites for oxidation reaction», Appl. Catal. B: Environ., Vol. 72, 2006, pp. 157-165.
211. R. Molina, S. Moreno, J. A. Odriozola, J. G. Carriazo, «Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions», Appl. Catal. A: General., Vol. 317, 2007, pp. 120-128.
212. D. Zhao, «Synthesis and characterization of pillared clays containing mixed

metal complexes»: Ph.D. thesis. Jilin University. ChangChung. P. R China 1990.

213. S.J. Chipera, D. L. Bish, «Baseline Studies of the clay minerals Society Source Clays: powder X-ray diffraction analyses», *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, n° 5, 2001, pp. 398- 409.

214. J. Dominguez, M. L. Occelli, in: M. L. Occelli, H.E. Robson (Eds), *TEM Characterization of Pillared Rectorites. Expanded Clays and Others Microporous Solids (Synthetics of Microporous Materials)*, vol. II, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, pp. 81-107.

215. J. Madejova et P. Komadel, «Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared. methods», *J. Clays and Clay minerals*, Vol. 49, n° 5, 2001, pp. 410-432.

216. E. Joussein, S. Petit, A. Decarreau, C. R. Acad. Sci. Paris, *Sciences de la Terre et des Planètes*, Vol. 332, 2001, pp. 183-89.

217. S. Acemana, N. Lahav, S. Yariv, *Thermochimica acta*, Vol. 340-341, 1999, pp. 349-366.

218. C. Lajarige, S. Petit, C. Augas, A. Decarreau, C. R. Acad. Sci. Paris, *Sciences de la terre et des Planètes*, Vol. 327, 1998, pp. 789-794.

219. J. Madejova, «FTIR techniques in clay mineral studies *Vibrational Spectroscopy*», Vol. 31, n°1, 2003, pp. 1-10.

220. C. Flego, L. Galasso, R. Millini, I. Kiricsi, «The influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite», *Appl. Cat. A: Gen.* Vol. 168, 1998, pp. 323-331.

221. I. Heylen, E. F. Vanhoof and E. F. Vansant., «Pre-adsorption of organic compounds on iron oxide pillared clays» *Microporous Mater.*, Vol. 5, n° 1-2, 1995, pp. 53-60.

222. P. Behrens., «Mésoporous inorganic solids». *Adv. Mater.*, Volume 5 n° 2, 1993, pages 127-132.

223. Yamanaka, and K. Takahama, «Micro- and mésoporous materials derived from two-Dimensional silicate layers of clay», In K. Ishizaki, L. Sheppard, S. Okada, T. Hamasaki and B. Huybrechts (Editors), *Ceramic Transactions: Porous Materials*, 31. Am. Ceram. Soc., 1993, pp. 169-180.

224. N. Maes, I. Heylen, P. Cool, M. de Bock, and C. Vanhoof and E. F. Vansant, «Theoretical Evaluation of pillared clay adsorbents: Part I. The microporosity of Al- and Ti-pillared montmorillonite», J.Porous Mater., Vol. 3, n° 1, 1996, pp. 47-59.