

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

## **THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : Chimie

**SYNTHESE OU MODIFICATION ET REACTIVITE CATALYTIQUE DE  
SUPPORTS OXYDES MICRO ET MESOPOREUX**

Par

**Houda DOUBA**

Devant le jury composé de :

M. EL HATTAB	Professeur, USD de Blida 1	Président
A. SARI BELHADI	Professeur, USTHB	Examineur
N. BENDJABALLAH	Professeur, USTHB	Examineur
N. BOUCHENAFSA-SAIB	Professeur, USD de Blida 1	Examineur
M. BIDAOU	MCA, U. Tissemsilt	Examineur
B. CHEKNANE	Professeur, USD de Blida 1	Invité
O. MOHAMMEDI	Professeur, USD de Blida 1	Directeur de thèse

Blida, 07 Mai 2023

## الملخص

يكمن الهدف الرئيسي من هذه الدراسة في تطوير مواد مسامية من السيليكا النقية والسيليكا الألومينية بالإضافة إلى اختبار كفاءتها ونشاطها في مجالين مختلفين للتطبيق (الحفز و الامتزاز). تتميز المواد الصلبة المركبة بتقنيات تحليل مختلفة مثل DRX و IR-TF و BET و ATD-ATG و SEM/EDX و ورميض الأشعة السينية ومطياف Raman. تم الاعتماد في الجزء الأول من هذه الدراسة على تعديل الخواص الفيزيائية والكيميائية لسطح هذه المواد عن طريق ادخال أكسيد المعادن (Fe، Ti، أو Cr) عبر عمليتي تركيب (التشبع و التركيب المباشر). كما تحتوي المواد الصلبة المحضرة على مساحات سطحية كبيرة ومحددة بحجم مسامي كبير وأحجام مسام واسعة تسمح باستخدامها في التصوير. يتم استخدام المواد المحضرة كمحفزات في أكسدة الكحول الأولي أو الثانوي في المرحلة السائلة (هيكسانول-1 أو 1-فنيل-1-بروبانول) في وجود H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تحت جو خامل عند 30 درجة مئوية من أجل تقييم أدائها. أثبتت النتائج ان المحفزات التي اساسها التيتانيوم فعاليتها في أكسدة 1-فنيل-1-بروبانول بواسطة H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مع تحويلات من 80 الى 90 % وانتقائية ممتازة للكيتون (100 %). المحفزات الذي اساسها الكروم هم الأكثر فعالية في أكسدة الهيكسانول-1. يظهر Cr(N)-Al-MCM-41 قابلية ممتازة لإعادة الاستخدام دون خسارة كبيرة في نشاطها التحفيزي، مما يجعل له امكانيات هائلة في التطبيقات الصناعية المستقبلية. كما تم الاعتماد في الجزء الثاني على دراسة نشاط وامكانيات MCM-41 و Al-MCM-41 في ازالة الصبغة الكاتيونية Rhodamine 6G. تمت دراسة العديد من المتغيرات المتمثلة في زمن التوازن، ودرجة الحموضة، وكتلة المادة الماصة، والتركيز الاولي للمادة الملوثة ودرجة الحرارة. كما أكدت الدراسة على مناقشة الآلية المحتملة بين صبغة Rh6G والسطح الممتز. أظهر Al-MCM-41 تقارباً جيداً تجاه الصبغة الكاتيونية بقدرة امتصاص ملحوظة (187.39 مغ/غ).  
**الكلمات المفتاحية:** SBA-15, MCM-41، أكسيد المعادن، الأكسدة، آلية، هيكسانول-1، 1-فنيل-1-بروبانول، Rhodamine 6G، الامتزاز.

## RESUME

L'objectif principal de cette étude consiste à développer des matériaux poreux purement siliciques et aluminosilicates, et de tester leurs efficacités et leurs réactivités dans deux domaines d'application différents (catalyse et adsorption). Les solides synthétisés sont caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que DRX, IR-TF, BET, ATD-ATG, MEB/EDX, Fluorescences X et spectroscopie Raman. La première partie de cette étude est focalisée sur la modification des propriétés physico-chimiques de la surface de ces matériaux par l'insertion d'un oxyde métallique (Ti, Fe ou Cr) via deux procédés de synthèse (imprégnation et synthèse directe). Les solides préparés présentent de grandes surfaces spécifiques, des volumes poreux importants et des tailles de pores larges qui permettent leur utilisation dans les deux applications envisagées. Afin d'évaluer leurs performances, les matériaux préparés sont utilisés comme catalyseurs dans l'oxydation en phase liquide de l'alcool primaire ou secondaire (hexanol-1 ou 1-phényl-1-propanol), en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous atmosphère inerte à 30 °C. Les catalyseurs à base de titane se sont révélés être efficaces pour l'oxydation de 1-phényl-1-propanol par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec des conversions de l'ordre de 80 à 99 % et une excellente sélectivité en cétone (100 %). Les catalyseurs à base de chrome sont les plus efficaces vis-à-vis de l'oxydation d'hexanol-1. Le Cr(N)-Al-MCM-41 montre une excellente réutilisation sans perte significative de leur activité catalytique, ce qui en fait un immense potentiel dans les futures applications industrielles. Un second volet est focalisé sur l'étude de l'activité et du potentiel de MCM-41 et Al-MCM-41 dans l'élimination du colorant cationique Rhodamine 6G. Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps d'équilibre, le pH, la masse de l'adsorbant, la

concentration initiale du polluant et la température. Le mécanisme possible entre le colorant Rh6G et la surface de l'adsorbant a également été discuté. Al-MCM-41 a montré une bonne affinité vis-à-vis du colorant cationique avec une capacité d'adsorption remarquable (187,39 mg g<sup>-1</sup>).

**Mots clés :** MCM-41, SBA-15, oxydes métalliques, oxydation, mécanisme, Hexanol-1, 1-Phényl-1-propanol, Rhodamine 6G, adsorption.

## **ABSTRACT**

The main objective of this study is to develop silica pure and aluminosilicate porous materials as well as to test their efficiencies and their reactivities in two different application fields (catalysis and adsorption). The synthesized solids are characterized by different analysis techniques such as XRD, IR-TF, BET, ATD-ATG, SEM/EDX, X-ray fluorescence and Raman spectroscopy. The first part of this study is focused on the modification of the physico-chemical properties of the surface of these materials by inserting of a metal oxide (Ti, Fe, Cr) through both synthesis processes (impregnation and direct synthesis). The solids prepared have large specific surface areas, important pore volume and large pore sizes which allow their use in the two applications envisaged. In order to evaluate their performance, the prepared materials are used as catalysts in the liquid phase oxidation of the primary or secondary alcohol (hexanol-1 or 1-phenyl-1-propanol), in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under an inert atmosphere at 30 °C. Titanium-based catalysts have proven to be effective for the oxidation of 1-phenyl-1-propanol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with conversions in order to 80-99 % and excellent selectivity to ketone (100 %). Chromium-based catalysts are the most effective in the oxidation of hexanol-1. Cr(N)-Al-MCM-41 shows excellent reusability without significant loss of their catalytic activity, making it an immense potential in future industrial applications. A second part is focused on the study of the activity and the potential of MCM-41 and Al-MCM-41 in the elimination of the cationic dye Rhodamine 6G. Several parameters were studied, namely the equilibrium time, the pH, the adsorbent mass, the initial concentration of the pollutant and the temperature. The possible mechanism between the Rh6G dye and the adsorbent surface was also discussed. Al-MCM-41 showed good affinity towards the cationic dye with remarkable adsorption capacity (187.39 mg g<sup>-1</sup>).

**Keywords:** MCM-41, SBA-15, metal oxides, oxidation, mechanism, Hexanol-1, 1-Phenyl-1-propanol, Rhodamine 6G, adsorption.

## REMERCIEMENTS

*J'aimerais dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au déroulement de ce travail, en espérant n'avoir oublié personne.*

*J'ai eu le grand plaisir d'être encadrée pendant toutes ces années par Madame Ourida MOHAMMEDI, Professeur à l'université Saad Dahlab Blida 1. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour toute la confiance qu'elle m'a accordée dès le début de ce travail, pour son aide, sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements, sa patience, ses grandes qualités humaines et son soutien qu'elle m'a apporté tout au long de la préparation de ma thèse. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de ma plus profonde reconnaissance et de mon plus profond respect.*

*J'adresse mes très sincères remerciements à Monsieur Mohamed El HATTAB, Professeur à l'université Saad Dahlab Blida 1 et directeur du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et Biomolécules (LCSN-BioM), pour l'honneur qu'il m'a fait pour présider le jury de cette thèse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame Naima BOUCHENAFSA-SAIB, Professeur à l'université Saad Dahlab Blida 1, qui m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury de thèse de doctorat.*

*J'adresse les plus sincères remerciements à Madame Akila SARI BELHADI, Professeur à l'université de l'U.S.T.H.B et Madame Nadia BENDJABALLAH, Professeur à l'université de l'U.S.T.H.B, qui ont voulu accepter de mobiliser leur temps et leurs compétences pour juger ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Mourad BIDAOUI, Maître de conférences A à l'université de Tissemsilt, qui m'a fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Benamar CHEKNANE, Professeur à l'université Saad Dahlab Blida 1 pour toutes les discussions, ses conseils, sa disponibilité et ses encouragements.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Madame Faiza ZERMANE, Professeur à l'université Saad Dahlab Blida 1 et directrice du Laboratoire de Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliqués à l'Environnement (LCPIMA), pour ses encouragements.*

*Un grand merci à ma famille qui m'a apporté tout son soutien pendant tout au long de la thèse.*

# TABLE DES MATIERES

الملخص.....	
RESUME .....	
ABSTRACT.....	
REMERCIEMENTS .....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS .....	
INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	4
1.1. Les matériaux poreux.....	4
1.1.1. Les zéolithes.....	6
1.1.2. Matériaux mésoporeux de la famille SBA-15.....	6
1.1.3. Matériaux mésoporeuses de la famille M41S .....	9
1.2. Adsorption .....	15
1.2.1. Différents types d'adsorption.....	15
1.2.1.1. Adsorption physique.....	15
1.2.1.2. Adsorption chimique .....	16
1.2.2. Cinétique d'adsorption .....	16
1.2.2.1. Description du mécanisme d'adsorption .....	17
1.2.2.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption .....	18
1.2.2.3. Modèles basés sur la diffusion moléculaire.....	20
1.2.3. Modélisation des Isothermes d'adsorptions .....	21
1.2.3.1. Isotherme de Langmuir.....	21
1.2.3.2. Modèle de Freundlich.....	22
1.2.3.3. Modèle de Temkin.....	22
1.2.3.4. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) .....	23
1.2.4. Paramètres thermodynamiques .....	24
1.2.5. Caractéristiques physico-chimiques du colorant Rhodamine 6G .....	24
1.3. Oxydation catalytique.....	25

1.3.1. Introduction .....	25
1.3.2. Oxydation catalytique des alcools .....	26
1.3.2.1. Oxydation catalytique des alcools primaires .....	27
1.3.2.2. Oxydation catalytique des alcools secondaires .....	31
1.3.3. Oxydation des alcools par des catalyseurs mésoporeux .....	32
<b>CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>40</b>
<b>2.1. Protocole de synthèse des catalyseurs .....</b>	<b>40</b>
2.1.1. Protocole de synthèse des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41 .....	40
2.1.2. Synthèse de silice mésoporeuse SBA-15 .....	42
2.1.3. Préparation du catalyseur à base de titane par synthèse directe .....	42
2.1.4. Préparation du catalyseur à base de chrome ou fer par synthèse directe .....	42
2.1.5. Préparation des catalyseurs par imprégnation .....	43
<b>2.2. Protocole expérimental des tests catalytiques .....</b>	<b>44</b>
<b>2.3. Technique de caractérisation des catalyseurs .....</b>	<b>46</b>
2.3.1. Analyse par diffraction des Rayons X .....	46
2.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF .....	47
2.3.3. Analyse par fluorescence de Rayons X.....	48
2.3.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB/EDX) .....	48
2.3.5. Mesure de surface spécifique (B.E.T).....	49
2.3.6. Analyse par spectroscopie Raman .....	52
2.3.7. Analyse par thermogravimétrie et différentielle ATG-ATD .....	53
2.3.8. Analyse par spectrophotométrie UV-visible.....	54
<b>CHAPITRE 3 : OXYDATION DE 1-PHENYL-1-PROPANOL .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Caractérisation des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41.....</b>	<b>55</b>
3.1.1. Caractérisation des matériaux aluminosilicate.....	55
3.1.1.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge.....	55
3.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X .....	56
3.1.2. Caractérisation des matériaux mésoporeux MCM-41 et Al-MCM-41(20).....	58
3.1.2.1. Analyse par Fluorescence X.....	58
3.1.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	58
3.1.2.3. Etude d'adsorption-désorption d'azote.....	61
3.1.2.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge .....	62
3.1.2.5. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	64
3.1.2.6. Analyses MEB/EDX .....	66
3.1.2.7. Analyse thermique ATD/ATG .....	67
3.1.2.8. Point de charge nulle .....	69
<b>3.2. Caractérisation des catalyseurs à base de titane.....</b>	<b>70</b>
3.2.1. Analyse par Fluorescence X.....	70
3.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	71
3.2.3. Etude d'adsorption-désorption d'azote (BET) .....	74

3.2.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FT-IR) .....	76
3.2.5. Caractérisation par spectroscopie Raman .....	78
3.2.6. Analyses MEB/EDX .....	80
<b>3.3. Oxydation de l'alcool secondaire.....</b>	<b>84</b>
3.3.1. Introduction .....	84
3.3.2. Tests catalytiques .....	85
3.3.3. Résultats et discussion.....	86
3.3.4. Mécanisme proposé.....	88
3.3.5. Réutilisation du catalyseur .....	90
<b>3.4. Conclusion .....</b>	<b>91</b>
<b>CHAPITRE 4 : OXYDATION DE L'HEXANOL-1 .....</b>	<b>92</b>
<b>4.1. Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de fer.....</b>	<b>93</b>
4.1.1. Analyse par Fluorescence X.....	93
4.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	93
4.1.3. Etude d'adsorption-désorption d'azote (BET) .....	97
4.1.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FT-IR) .....	98
4.1.5. Caractérisation par spectroscopie Raman .....	100
4.1.6. Analyses MEB/EDX .....	102
<b>4.2. Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de chrome.....</b>	<b>104</b>
4.2.1. Analyse par Fluorescence X.....	104
4.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	105
4.2.3. Etude d'adsorption-désorption d'azote (BET) .....	108
4.2.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FT-IR) .....	111
4.2.5. Caractérisation par spectroscopie Raman .....	113
4.2.6. Analyses MEB/EDX .....	115
4.2.7. Analyse thermique ATG/ATD .....	117
<b>4.3. Oxydation de l'alcool primaire.....</b>	<b>119</b>
4.3.1. Introduction .....	119
4.3.2. Tests catalytiques .....	124
4.3.3. Résultats et discussion.....	125
4.3.4. Mécanisme proposé.....	127
4.3.4.1. Mécanisme de l'oxydation d'hexanol-1 par le fer supporté sur Al-MCM-41 .....	127
4.3.4.2. Mécanisme de l'oxydation d'hexanol-1 par le chrome supporté sur Al-MCM-41 .....	129
4.3.4.3. Mécanisme d'estérification .....	130
4.3.5. Réutilisation du catalyseur .....	131
<b>4.4. Conclusion .....</b>	<b>132</b>
<b>CHAPITRE 5 : ADSORPTION DU COLORANT RHODAMINE 6G.....</b>	<b>133</b>

<b>5.1. Influence de quelque paramètre sur l'adsorption .....</b>	<b>133</b>
5.1.1. Courbe d'étalonnage .....	133
5.1.2. Effet du temps de contact.....	134
5.1.3. Effet du pH.....	136
5.1.4. Effet de la masse d'adsorbant .....	138
5.1.5. Effet de la température .....	139
5.1.5.1. Détermination des paramètres thermodynamiques .....	140
<b>5.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....</b>	<b>143</b>
<b>5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption .....</b>	<b>148</b>
<b>5.4. Mécanisme d'adsorption .....</b>	<b>150</b>
<b>5.5. Comparaison de notre étude avec d'autres travaux.....</b>	<b>153</b>
<b>5.6. Conclusion .....</b>	<b>154</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>155</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>158</b>
<b>APPENDICE A .....</b>	<b>173</b>
<b>APPENDICE B .....</b>	<b>175</b>
<b>APPENDICE C .....</b>	<b>177</b>

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1. 1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore .....	5
Figure 1. 2 : Principales phases de la famille SBA-n .....	7
Figure 1. 3 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15 .....	8
Figure 1. 4 : Représentation des matériaux de la famille des M41S : MCM-41 (a), MCM-48 (b), MCM-50 (c) .....	9
Figure 1. 5 : Schéma du mécanisme de préparation de MCM-41 .....	10
Figure 1. 6 : Mécanisme de formation des matériaux mésostructurés avec les deux voies proposées par les chercheurs du groupe Mobil.....	12
Figure 1. 7 : Interactions existant entre molécules de tensioactif et silanols de surface, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre. Interactions électrostatiques : $S^+I^-$ , $S^+XI^-$ , $S^+M^+I^-$ , $S^-I^+$ ; ou par liaison hydrogène : $S^0I^0/N^0I^0$ , $S^0(XI)^0$ . (S : gabarit structurant ; I : espèces inorganiques).....	13
Figure 1. 8 : Les sites acides de Brønsted et de Lewis des matériaux mésoporeux Al-MCM-41 et Fe-Al-MCM-41 .....	15
Figure 1. 9 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain du solide : 1. Diffusion externe, 2. Diffusion interne, 3. Migration en surface.....	17
Figure 1. 10 : La structure de Rhodamine 6G.....	24
Figure 1. 11 : Oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde et acide benzoïque .....	27
Figure 1. 12 : (1) Ruthenium-4-methylphenyl-2,6-bispyridinyl-pyridinedicarboxylate [Ru(mpbp)(pydic)] ; (2) Ruthenium-4-methylphenyl-2,6-bis(4-methyl)pyridinyl-pyridinedicarboxylate [Ru(mpbmp)(pydic)].....	28
Figure 1. 13 : Réaction d'oxydation de l'alcool primaire (conv. 99 %) et secondaire (conv. 98 %) en présence de $H_2O_2$ .....	28
Figure 1. 14 : Réaction d'oxydation des dérivés de l'alcool benzylique (X : -H, -Cl, -NO <sub>2</sub> , -OMe).....	29
Figure 1. 15 : Réaction d'oxydation d'hexanol-1 en acide carboxylique (acide hexanoïque) en présence de $H_2O_2$ .....	29
Figure 1. 16 : Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par l'oxygène moléculaire : (a) oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde, (b) oxydation du benzaldéhyde en acide benzoïque, (c) estérification de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque, et (d) estérification de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde dans des conditions oxydantes en benzoate de benzyle .....	30
Figure 1. 17 : Equation bilan d'une oxydation par l'oxygène moléculaire .....	31
Figure 1. 18 : Oxydation catalytique d'alcools secondaires en présence des peroxydes dans un solvant $CH_3CN$ à 60 °C .....	32
Figure 1. 19 : Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en présence de Métal-MCM-41 .....	34
Figure 1. 20 : Oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide par le composite mésoporeux M-Cr-ZrPO en présence de TBHP .....	36
Figure 1. 21 : La formation d'un complexe hydroperoxo du fer en contact avec le peroxyde d'hydrogène .....	38
Figure 1. 22 : oxydes métalliques mis en contact avec le peroxyde d'hydrogène.....	39

Figure 2. 1 : Organigramme de préparation de matériau mésoporeux du type MCM-41 ...	41
Figure 2. 2 : Organigramme de préparation des catalyseurs par imprégnation humide .....	44
Figure 2. 3 : Schéma du dispositif réactionnel utilisé pour les tests catalytiques de l'oxydation des alcools .....	45
Figure 2. 4 : Présentation de la maille hexagonale des pores .....	47
Figure 2. 5 : Appareil de Microscope Electronique à Balayage (MEB/EDX) .....	49
Figure 2. 6 : Appareil de spectroscopie Raman modèle HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution.....	53
Figure 3. 1 : Spectres IR-TF des solides Al-MCM-41 avec différents rapports molaires Si/Al (5, 10, 20 et 40) .....	56
Figure 3. 2 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux mésoporeux Al-MCM-41 avec différents rapports molaires Si/Al (5, 10, 20 et 40) .....	57
Figure 3. 3 : Diffractogrammes de rayon X aux bas angles des matériaux : MCM-41 (a) et Al-MCM-41(20) (b).....	59
Figure 3. 4 : Relation entre la valeur $d_{100}$ et le paramètre de maille $a_0$ .....	60
Figure 3. 5 : Évolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de taille des pores (B), pour les matériaux MCM-41 et Al-MCM-41(20) .....	61
Figure 3. 6 : Spectres IR-TF des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41(20).....	63
Figure 3. 7 : Spectres UV Raman de MCM-41 et Al-MCM-41(20) entre 100-2000 $\text{cm}^{-1}$ (A) et entre 2000-4000 $\text{cm}^{-1}$ (B) .....	65
Figure 3. 8 : Clichés de microscopie électronique à balayage (A, B) et spectres EDX (C, D) de MCM-41 et Al-MCM-41(20), respectivement .....	66
Figure 3. 9 : ATG/ATD du matériau mésoporeux purement silicique MCM-41 .....	68
Figure 3. 10 : ATG/ATD du matériau mésoporeux aluminosilicate Al-MCM-41(20) .....	68
Figure 3. 11 : Détermination du point de charge nulle des solides MCM-41 et Al-MCM-41(20).....	70
Figure 3. 12 : L'acidité protonique du matériau mésoporeux.....	70
Figure 3. 13 : Diffractogrammes aux bas angles (A) et aux larges angles (B) des catalyseurs à base de titane préparés par imprégnation ou par synthèse directe .....	72
Figure 3. 14 : Diffractogramme à bas angle (A) et à large angle (B) du matériau Ti/SBA-15 préparé par imprégnation .....	73
Figure 3. 15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de taille des pores (B) des catalyseurs : Ti/MCM-41 et Ti/Al-MCM-41 préparés par imprégnation (5%) .....	75
Figure 3. 16 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote (C) et distribution de taille des pores (D) des catalyseurs : Ti-MCM-41 (20) et Ti-MCM-41(60) préparés par synthèse directe.....	75
Figure 3. 17 : Spectres IR-TF des solides Ti-MCM-41 où le Ti est introduit par synthèse directe (Si/Ti=20 et 60), Ti/MCM-41 et Ti/Al-MCM-41 où le Ti est introduit par imprégnation à 5 % .....	76
Figure 3. 18 : Spectres Raman des catalyseurs Ti-MCM-41 préparés par synthèse directe, et des catalyseurs Ti/MCM-41 et Ti/Al-MCM-41 préparés par imprégnation (5 %).....	78
Figure 3. 19 : Spectre Raman du catalyseur Ti/SBA-15 préparé par imprégnation .....	79
Figure 3. 20 : Clichés MEB des catalyseurs préparés par imprégnation : Ti/MCM-41 (A, B) et Ti/Al-MCM-41 (C, D) .....	80

Figure 3. 21 : Clichés MEB des catalyseurs Ti-MCM-41 préparés par synthèse directe : Si/Ti =20 (A, B) et Si/Ti = 60 (C, D).....	81
Figure 3. 22 : Spectre EDX des éléments sur la surface des matériaux : Ti/MCM-41, Ti/Al-MCM-41, Ti-MCM-41(20), et Ti-MCM-41(60) .....	82
Figure 3. 23 : Clichés MEB des matériaux : SBA15 (A) et Ti/SBA-15 préparé par imprégnation (B-D).....	83
Figure 3. 24 : Spectre EDX de Ti/SBA-15 préparé par imprégnation.....	83
Figure 3. 25 : Schéma de la réaction d'oxydation de 1-Phényl-1-propanol par le peroxyde d'hydrogène .....	86
Figure 3. 26 : Mécanisme proposé pour la réaction d'oxydation de l'alcool secondaire 1-phényl-1-propanol par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	89
Figure 3. 27 : Réutilisation du catalyseur .....	90
Figure 4. 1 : Diffractogrammes des catalyseurs Fe(N)/Al-MCM-41(5%) et Fe(N)-Al-MCM-41(16) à base de précurseur nitrate de fer.....	94
Figure 4. 2 : Diffractogrammes des catalyseurs Fe(C)/Al-MCM-41(5%) et Fe(C)-Al-MCM-41(16) à base de complexe citrate de fer .....	95
Figure 4. 3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de taille des pores (B) des deux catalyseurs.....	97
Figure 4. 4 : Spectres IR-TF des catalyseurs à base de précurseur simple (nitrate de fer)..	99
Figure 4. 5 : Spectres IR-TF des catalyseurs à base de complexe citrate de fer.....	99
Figure 4. 6 : Spectre Raman du catalyseur Fe(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe .....	101
Figure 4. 7 : Spectre Raman du catalyseur Fe(N)/Al-MCM-41 préparé par imprégnation .....	101
Figure 4. 8 : Clichés MEB du catalyseur Fe(N)-Al-MCM-41(16) préparé par synthèse directe.....	102
Figure 4. 9 : Cliché MEB du catalyseur Fe(N)/Al-MCM-41(5%) préparé par imprégnation .....	103
Figure 4. 10 : Spectre EDX des éléments présents sur la surface de Fe(N)-Al-MCM-41(16) préparé par synthèse directe.....	103
Figure 4. 11 : Spectre EDX des éléments présents sur la surface de Fe(N)/Al-MCM-41(5%) préparé par imprégnation .....	104
Figure 4. 12 : Stabilisation des ions chrome via les groupes silanol .....	105
Figure 4. 13 : Diffractogramme du catalyseur Cr(N)/Al-MCM-41 préparé par imprégnation .....	107
Figure 4. 14 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de nitrate ou de complexe de chrome préparés par synthèse directe .....	107
Figure 4. 15 : Diffractogrammes à large angles des catalyseurs Cr(N)-Al-MCM-41(16) et Cr(N)/Al-MCM-41(5%) .....	108
Figure 4. 16 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de taille des pores (B) du catalyseur Cr(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe .....	110
Figure 4. 17 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote (A) et le rayon des pores (B) du catalyseur Cr(N)/Al-MCM-41 préparé par imprégnation.....	111
Figure 4. 18 : Spectres IR-TF des solides Cr(N)-Al-MCM-41(16) où le chrome est introduit par synthèse directe et Cr(N)/Al-MCM-41(5 %) où le chrome est introduit par imprégnation humide .....	112

Figure 4. 19 : Spectre IR-TF du solide Cr(acac)-Al-MCM-41 où le complexe de chrome est introduit par synthèse directe.....	113
Figure 4. 20 : Spectres Raman des catalyseurs à base de nitrate de chrome .....	114
Figure 4. 21 : Clichés MEB et spectre EDX de Cr(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe.....	116
Figure 4. 22 : Clichés MEB et spectre EDX de Cr(N)/MCM-41 préparé par imprégnation .....	117
Figure 4. 23 : ATG/ATD du matériau mésoporeux Cr(N)/Al-MCM-41(5%) préparé par imprégnation.....	118
Figure 4. 24 : ATG/ATD du matériau mésoporeux Cr(N)-Al-MCM-41(Si/Cr=16) préparé par synthèse directe.....	119
Figure 4. 25 : Résumé schématique de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique (BzOH) par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence d'un catalyseur SIL-FeCl <sub>3</sub> .....	121
Figure 4. 26 : Mécanisme de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence de catalyseur SIL-FeCl <sub>3</sub> .....	121
Figure 4. 27 : Schéma de la réaction d'oxydation d'hexanol-1 .....	125
Figure 4. 28 : Formation de complexe hydroperoxyde de fer .....	128
Figure 4. 29 : Mécanisme proposé pour l'oxydation d'hexanol-1 par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence du catalyseur à base de fer .....	128
Figure 4. 30 : Mécanisme proposé pour l'oxydation d'hexanol-1 par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence du catalyseur à base de chrome.....	130
Figure 4. 31 : Mécanisme d'estérification de l'acide formé par l'alcool restant.....	130
Figure 4. 32 : Réutilisation du catalyseur .....	131
Figure 5. 1 : Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine 6 G.....	134
Figure 5. 2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant Rhodamine 6G par les deux adsorbants MCM-41 et Al-MCM-41 .....	135
Figure 5. 3 : Effet du pH sur la quantité adsorbée du colorant Rhodamine 6G.....	136
Figure 5. 4 : Schéma des sites acides de Brønsted et de Lewis dans le matériau mésoporeux Al-MCM-41 .....	137
Figure 5. 5 : Effet de masse sur le rendement d'élimination et sur la quantité du Rh6G adsorbée par MCM-41 et Al-MCM-41 .....	139
Figure 5. 6 : Effet de la température sur le taux d'élimination du Rh6G par MCM-41 et Al-MCM-41 .....	140
Figure 5. 7 : Evolution de ln K <sub>d</sub> en fonction de 1/T des deux adsorbants.....	142
Figure 5. 8 : Modèles cinétiques de l'élimination du colorant Rh6G sur MCM-41(A) et Al-MCM-41(B).....	145
Figure 5. 9 : Modèle de diffusion intra-particulaire du Rh6G sur les deux adsorbants.....	146
Figure 5. 10 : Modèle cinétique de Boyd de l'adsorption du Rh6G sur les deux adsorbants .....	147
Figure 5. 11 : Isothermes d'adsorption du Rh6G sur MCM-41(A) et Al-MCM-41(B) ....	150
Figure 5. 12 : Spectre IR-TF des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41 après l'adsorption du colorant Rh6G.....	151
Figure 5. 13 : Mécanismes proposés pour l'adsorption du Rh6G par les deux adsorbants mésoporeux MCM-41 et Al-MCM-41 .....	152

Tableau 3. 1 : Analyse élémentaire en % de MCM-41 et Al-MCM-41 (20).....	58
Tableau 3. 2 : Les distances inter-réticulaires déterminées par DRX aux bas angles pour chacun des solides.....	60
Tableau 3. 3 : Caractéristiques structurales et texturales des deux solides mésoporeux calcinés.....	62
Tableau 3. 4 : Pourcentages massiques et atomiques des éléments obtenus par EDX...	67
Tableau 3. 5 : La composition chimique des matériaux mésostructurés incorporés au titane.....	71
Tableau 3. 6 : Caractéristiques texturales et structurales des matériaux mésoporeux à base de titane.....	75
Tableau 3. 7 : Oxydation de l-phényl-1-propanol par des catalyseurs à base de titane..	87
Tableau 4. 1 : La composition chimique du matériau aluminosilicate Al-MCM-41 incorporé au fer selon deux procédés de synthèses .....	93
Tableau 4. 2 : Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux à base de fer .....	98
Tableau 4. 3 : La composition chimique du matériau mésostructuré incorporé au chrome .....	104
Tableau 4. 4 : Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux à base de chrome .....	109
Tableau 4. 5 : Oxydation d'hexanol-1 par des catalyseurs du type M-Al-MCM-41 et M/Al-MCM-41 .....	126
Tableau 5. 1 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Rhodamine 6G.....	142
Tableau 5. 2 : Les différentes équations des principaux modèles cinétiques utilisés...	143
Tableau 5. 3 : Résultats de modélisation cinétique de l'adsorption du Rh6G sur les deux adsorbants .....	144
Tableau 5. 4 : Les différentes équations des principaux modèles des isothermes utilisés .....	148
Tableau 5. 5 : Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du Rh6G.....	149
Tableau 5. 6 : Comparaison de la capacité d'adsorption maximale de divers adsorbants pour l'élimination du colorant Rh6G.....	153

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

### Liste des symboles

$C_0$  : la concentration initiale

$C_e$  : est la concentration du soluté à l'équilibre

$E$  : l'énergie moyenne d'adsorption

$F$  : fraction du soluté adsorbé à l'instante  $t$

$k_1$  : est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre

$k_2$  : est la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre

$K_d$  : est le coefficient de distribution

$K_F$  : le coefficient de Freundlich

$K_L$  : le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

$K_T$  : représente la constante de liaison à l'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale

$\lambda_{max}$  : Longueur d'onde au maximum d'absorption

$\varepsilon$  : le potentiel de Polanyi

### Liste des abréviations

BzOH : Alcool benzylique

C<sub>16</sub>/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs: Hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles

CTM: Cooperative Templating Mechanism

EDX: Energie Dispersive de rayons X

HMS: Hexagonal Mesoporous Silica

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

LCT: Liquid Crystal Templating

MCM-41: Mobil Cristal Materiels

MSU: Michigan State University

SBA-15: Santa Barbara Amorphous

Pec-g-PHEAA: Poly(N-hydroxyéthylacrylamide) greffé sur la pectine

Pec-g-PHEAA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Poly(N-hydroxyéthylacrylamide)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> greffé sur la pectine

Rh 6G : colorant Rhodamine 6G

## INTRODUCTION GENERALE

L'oxydation sélective des alcools en aldéhydes, cétones ou acides est une transformation très importante en chimie. Ces composés trouvent une place importante dans différents secteurs industriels : agro-alimentaire, cosmétiques, ainsi qu'à l'industrie chimique en tant que solvants ou précurseurs dans la synthèse de molécules fonctionnalisées. De nombreux exemples mettent en évidence l'importance de cette famille de composés [1].

Bien que les agents inorganiques qui possèdent un fort pouvoir oxydant (les chromates, le permanganate ou l'utilisation d'oxydants chlorés) [2, 3], sont généralement utilisés avec succès pour effectuer des réactions d'oxydation d'alcools (oxydation totale ou ménagée), les conclusions des études menées sur les procédés d'oxydation traditionnels par ce type d'agents oxydants, révèlent leurs effets néfastes et toxiques sur l'environnement. Afin de répondre aux préoccupations environnementales, les scientifiques sont orientés vers l'utilisation des oxydants répondant aux critères de chimie verte, et notamment respectueux de l'environnement. Actuellement, différents oxydants tels que l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ), l'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) sont largement utilisés dans l'oxydation des alcools [4]. Parmi ces oxydants, le peroxyde d'hydrogène est un très bon agent oxydant, facilement disponible, non toxique et il contient plus d'oxygène actif.

Les produits issus d'oxydation d'alcools primaire et secondaire tels que les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques, sont des intermédiaires clés pour l'industrie chimique [5]. L'oxydation aérobie d'alcools primaires aromatiques (alcools benzyliques, pyridine ou thiophène-méthanol) et de quelques alcools secondaires a été explorée avec un certain succès, en présence de catalyseurs au platine supporté sur charbon [6, 7]. Cependant la validité de cette procédure restait à démontrer pour une gamme plus étendue d'alcools. En raison de leur forte performance catalytique et leur forte résistance à la désactivation, les catalyseurs à base de métaux nobles tels que Au, Pd, Ru, Pt sont largement utilisés dans les procédés d'oxydation des alcools. Cependant le prix onéreux reste un obstacle de leur développement. Par conséquent, en raison de leur faible coût, l'utilisation du catalyseur à base de métaux de transition pour l'oxydation des alcools dans des conditions modérées est très souhaitable.

La pollution des eaux et des sols causées, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques dangereux d'origine pharmaceutique, industrielle, ou agricole constitue aujourd'hui une source de dégradation de l'environnement et suscite un intérêt particulier à l'échelle internationale. En plus, elle devient un fléau universel qui entraîne non seulement la dégradation de l'environnement, mais aussi la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Certains polluants sont facilement dégradables en produits moins toxiques mais d'autres sont plus résistants et par conséquent plus nocifs : les colorants, les produits pharmaceutiques, les métaux lourds, les pesticides ou encore les produits pétroliers. De nombreux chercheurs se sont orientés vers l'utilisation de plusieurs techniques de traitement des eaux afin de mieux protéger l'environnement contre toute forme de pollution. En raison de leur simplicité et de leur faible coût, l'adsorption est une technique efficace dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbé. Néanmoins, la rentabilité d'un procédé de séparation basée sur l'adsorption est très dépendante de l'adsorbant utilisé. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements à cause de sa grande surface spécifique [8]. La remise en cause de son coût de régénération périodique, a conduit à la recherche de nouveaux adsorbants.

Les matériaux mésoporeux organisés ont suscité un grand intérêt en raison de leurs surfaces plus élevées, un arrangement régulier des canaux, taille des pores larges et un volume des pores important, ce qui a permis à ces matériaux d'occuper une place importante dans plusieurs domaines d'application. De nombreux groupes de recherche se sont concentrés sur le développement de ce type de matériau, mais très peu se sont intéressés à leurs applications, notamment l'oxydation des alcools.

L'objectif de ce travail consiste à l'élaboration des matériaux mésoporeux purement siliciques et aluminosilicates à base des oxydes métalliques (Fe, Cr et Ti) par deux procédés de synthèses (imprégnation humide et synthèse directe). Dans le premier volet, les performances de ces matériaux ont été examinées, d'une part, dans la réaction d'oxydation d'un alcool primaire (hexanol-1) par le peroxyde d'hydrogène en phase liquide, et d'autre part, dans la réaction d'oxydation d'un alcool secondaire (1-phényl-1-propanol). Le deuxième volet de ce travail est focalisé sur l'étude de l'activité et du potentiel des matériaux mésoporeux MCM-41 et Al-MCM-41 dans l'élimination du colorant cationique Rhodamine 6G.

Ce travail est donc structuré en cinq chapitres :

- ✚ Dans un premier chapitre, nous présenterons une revue bibliographique qui sera divisée en trois parties. Dans la première, on exposera la naissance des différentes familles des matériaux mésoporeux. La deuxième partie de ce chapitre porte sur le phénomène d'adsorption. Pour finir, un état de l'art est réalisé sur la réaction d'oxydation des alcools.
- ✚ Le deuxième chapitre, présente les protocoles de synthèse expérimentaux des adsorbants et des catalyseurs, ainsi qu'une brève présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique des matériaux par plusieurs techniques d'analyse, suivi par l'évaluation de leurs performances catalytiques dans la réaction d'oxydation de l'alcool secondaire. La réutilisation et le mécanisme possible de la réaction d'oxydation de 1-phényl-1-propanol sur Ti-MCM-41 en présence de  $H_2O_2$  seront également étudiés.
- ✚ Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique des catalyseurs à base de chrome ou de fer par plusieurs techniques d'analyse. Ce chapitre est focalisé sur l'étude de la réaction d'oxydation de l'alcool primaire (hexanol-1) en présence de  $H_2O_2$ . L'évaluation des performances des catalyseurs, réutilisation du catalyseur et le mécanisme proposé seront également étudiés.
- ✚ Le cinquième chapitre est consacré sur l'étude de l'efficacité des matériaux mésoporeux MCM-41 et Al-MCM-41 dans le domaine d'adsorption. L'effet de certains paramètres importants influençant l'élimination du colorant cationique et l'étude des modèles cinétiques ainsi que des modèles d'isothermes d'adsorption seront présentés. Le mécanisme possible entre le colorant Rh6G et la surface de l'adsorbant sera également discuté.

Enfin, une conclusion générale sur les principaux résultats obtenus est présentée avec les perspectives.

## CHAPITRE 1

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre aborde dans un premier temps, des données bibliographiques sur les différentes familles des matériaux poreux. Dans un second temps, un état de l'art est réalisé sur les phénomènes d'adsorption. Enfin, une brève revue de la littérature relative à l'application des différents catalyseurs dans la réaction d'oxydation des alcools est également abordée.

#### 1.1. Les matériaux poreux

La découverte des silices mésoporeuses organisées au début des années 90 a offert de nouvelles perspectives grâce à des pores plus larges avec possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau [9, 10]. D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les matériaux poreux sont classés en trois catégories [11-13] :

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

La figure 1.1 présente les trois catégories des matériaux poreux avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore.

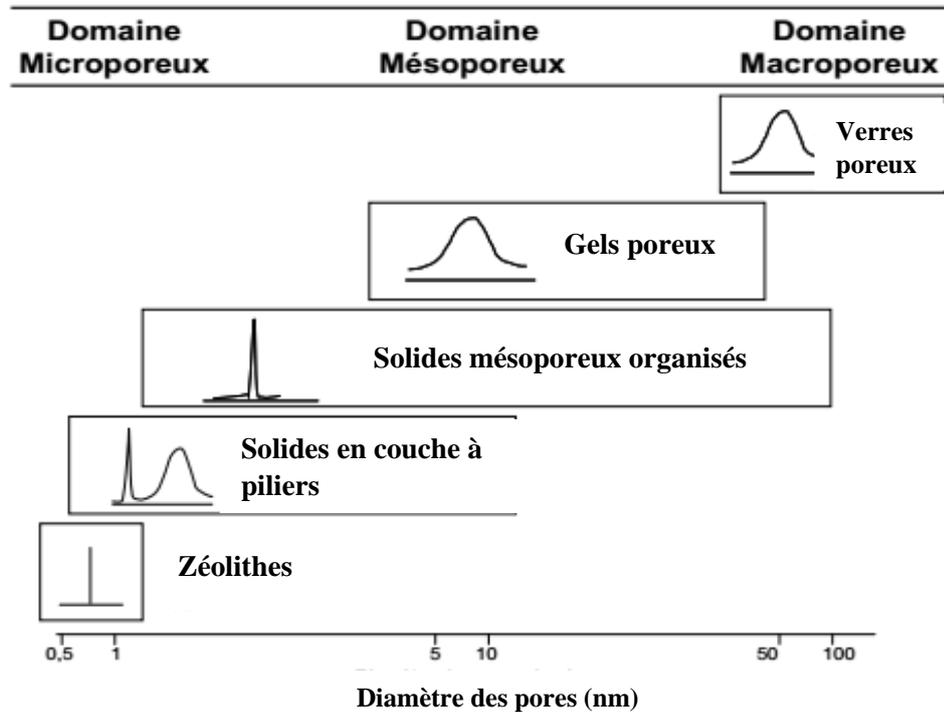


Figure 1. 1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [14]

Les matériaux poreux sont d'une grande importance dans les activités industrielles avec des études et une utilisation constante dans diverses applications telles que les adsorbants, les catalyseurs, les supports catalytiques, les semi-conducteurs, les clusters, la séparation, les photocapteurs, .... [15]. Les solides poreux organisés présentent des distributions en taille de pore étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée. De plus, leur porosité est spatialement organisée ce qui la rend régulière.

En particulier, les zéolithes sont des catalyseurs standards de grands procédés industriels, notamment pour la séparation des hydrocarbures (raffinage et pétrochimie) et dans l'industrie du ciment. Cependant, leur petite taille de pores (0.5 à 1.5 nm) limite les possibilités d'accès des molécules des substrats. Ceci a motivé la recherche de synthèse de nouveaux matériaux organisés à porosité élargie. Des nombreuses tentatives de synthèse de matériaux aux pores plus larges et réguliers que ceux des zéolithes ont abouti à la mise au point des nouveaux matériaux de type M41S qui a été développée par le Mobil Oil en 1992. Les chercheurs de la société Mobil ont alors rapporté l'obtention d'une famille de matériaux siliciques ou aluminosilicates présentant une structure hexagonale (en nid d'abeille) avec d'importantes surfaces spécifiques et une grande ouverture des pores nettement plus grande que celle des zéolithes avec une distribution étroite de tailles de

pores. Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés aux silices mésoporeuses organisées en raison de leurs caractéristiques poreuses importantes.

### 1.1.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des solides microporeux et des polymères inorganiques cristallins, dont la charpente cristalline résulte de l'agencement d'unités tridimensionnel de TO<sub>4</sub> (T symbolise un atome en coordination tétraédrique), reliées les unes aux autres par la mise en commun de leurs sommets oxygènes. La microporosité des cristaux de zéolithe découle de la présence de cavités et de canaux, éventuellement interconnectés, délimités par la charpente. Les propriétés uniques de ces matériaux en tant que tamis moléculaires proviennent de l'uniformité des tailles et des géométries de pores, de dimensions moléculaires (0,2 à 1,3 nm). Le silicium est l'élément de base des zéolithes, le plus abondant et le plus souvent associé ou substitué à l'aluminium.

Les zéolithes cristallines ont des micropores bien définis avec une excellente sélectivité de forme grâce à laquelle elles ont connu un succès exceptionnel en tant que catalyseurs pour le raffinage du pétrole et la pétrochimie et la synthèse organique dans la production de produits chimiques fins et spécialisés [16]. Malgré une large application des zéolithes dans le domaine de la catalyse, la taille des pores (0,4 à 1,2 nm) reste une forte limitation dans les processus de conversion impliquant des molécules volumineuses. Par conséquent, afin d'améliorer la diffusion des réactifs dans le site catalytique, des recherches récentes se sont concentrées sur l'élargissement de la taille des pores dans la gamme des mésopores permettant à des molécules plus grosses d'entrer dans le système de pores.

### 1.1.2. Matériaux mésoporeux de la famille SBA-15

Une autre famille de matériaux mésoporeux a été développée initialement par Zhao et al.[17], le SBA-*n* (Santa Barbara Amorphes), où *n* est compris entre 1 et 16, est représenté principalement par les réseaux SBA-11, SBA-12, SBA-14, SBA-15 et SBA-16 [18]. Parmi ceux-ci, les matériaux mésoporeux de type SBA-15 ont reçu une grande attention depuis la première préparation, grâce à leur stabilité structurelle élevée et leurs mésostructures 3D uniques [19].

Les silices mésoporeuses bien ordonnées de type SBA-15 (Santa Barbara Amorphes) ont été découvertes par l'équipe de G.D. STUCKY de l'Université de Santa Barbara en Californie[20]. Le processus de synthèse de ce type de matériau est similaire à celui de la famille M41S [21]. Les matériaux SBA-15 sont synthétisés dans un milieu acide pour produire des mésophases hautement ordonnées, hexagonales bidimensionnelles (groupe d'espace  $p6mm$ ) de copolymère à bloc de silice [17].

a. Procédé générale de synthèse

En 1994, l'équipe de Stucky [20] a ouvert de nouvelles voies de synthèse des matériaux mésoporeux organisés en milieu acide ou basique en se servant d'autre types de tensioactifs tels que les geminis de type  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+(CH_2)_5N^+(CH_3)_3$ , les copolymères amphiphile à blocs comme le Pluronic 123 ayant pour formule  $(POE)_{20}(POP)_{70}(POE)_{20}$  [avec  $POE = (CH_2CH_2O)$  et  $POP = (CH_2CH(CH_3)O)$ ] ou d'autres tensioactifs de type alkylammonium quaternaire présentant des têtes polaires plus volumineuses. Les solides ainsi obtenus ont été notés SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Les phases les plus connues de la famille SBA-n sont illustrées dans la figure 1.2.



Figure 1. 2 : Principales phases de la famille SBA-n

Le matériau mésoporeux de type SBA-15 présente une structure hexagonale à deux dimensions avec des mésopores cylindriques uniformes d'un diamètre de l'ordre de 6 à 12 nm. Il présente des épaisseurs de murs autour de 3 à 7 nm (quasiment deux fois plus importantes que celles des silices MCM-41). Les premières synthèses de SBA-15 ont été réalisées par Zhao et al. [17] en 1998. Ce type des matériaux ont été synthétisés à partir de copolymère tribloc neutre le Pluronic P123 comme agent structurant et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice en milieu fortement acide. Une

surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/g, des parois épaisses confèrent au matériau, une bonne stabilité hydrothermique et une taille des mésopores contrôlable [22].

Depuis la mise au point de la première synthèse du solide SBA-15, de nombreuses recherches ont été menées en vue de développer puis de modifier ce matériau combinant éventuellement la micro- et mésoporosité. Les matériaux mésostructurés MCM-41 ou SBA-15 ont été modifiés par introduction d'une large gamme des métaux (V, Ti, Al, Zr, Ru, Rh, Fe, etc.) et de groupements fonctionnels organiques en procédant par des traitements en cours de synthèse ou bien après la synthèse par un autre traitement (imprégnation ou greffage).

### b. Mécanisme de formation de matériau SBA-15

La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 est synthétisée selon le mécanisme d'auto assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mechanism) [16]. Le processus de formation de ce type de matériaux organisé est représenté sur la figure 1.3.

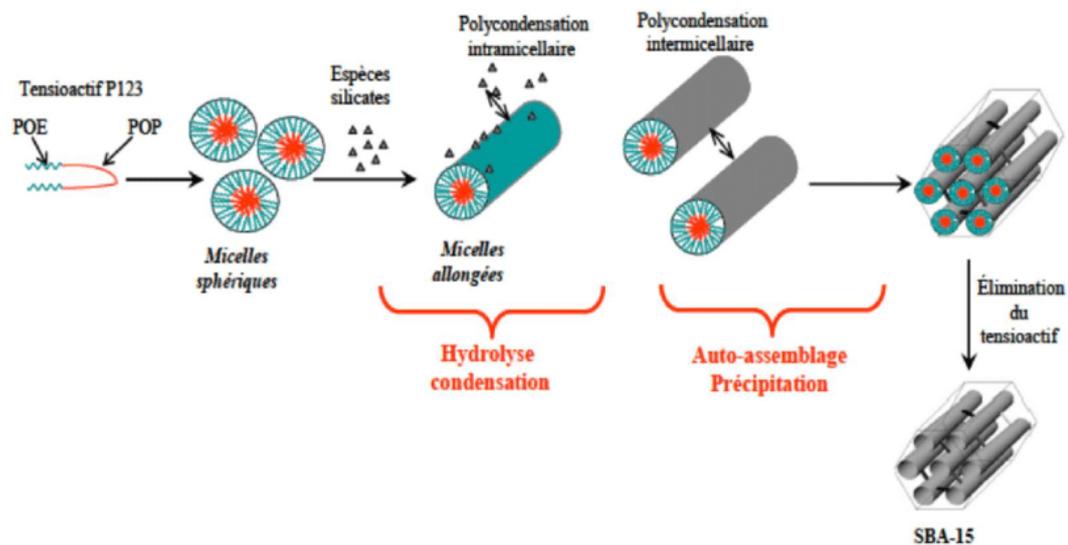


Figure 1. 3 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15 [23]

Le mécanisme (figure 1.3) proposé repose sur trois étapes majeures. Les expériences réalisées démontrent que seules des micelles sphériques sont présentes durant la première étape de la réaction. Dans la seconde étape, des micelles hybrides organique-inorganique se forment et deviennent cylindriques avant précipitation. Durant la troisième étape, l'agrégation de ces micelles pour former une structure hexagonale à deux dimensions a lieu, confirmant que la précipitation est le résultat de l'auto-assemblage de

micelles cylindriques. Le processus est achevé par la condensation et la réticulation des espèces silicates conduit à une mésostructure organisée de type SBA-15.

### 1.1.3. Matériaux mésoporeuses de la famille M41S

La famille des M41S constitue la première famille des silices mésoporeuses qui a été découverte depuis 1992 par les chercheurs de la compagnie Mobil-Oil [10, 24]. La préparation de ces matériaux repose sur l'utilisation de la nature des agents tensioactifs (cationiques, anioniques, neutres ou non ioniques), capable de former en solution aqueuse des objets supramoléculaires de type micelles. Elle regroupe notamment trois phases représentées schématiquement sur la figure 1.4.

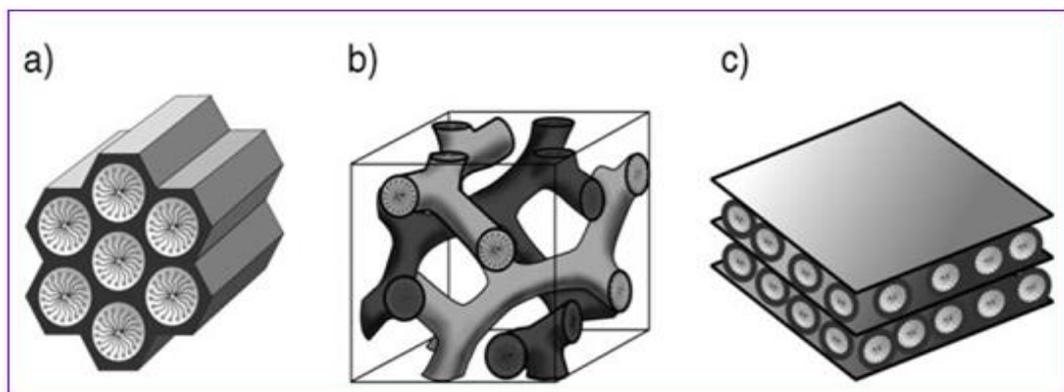


Figure 1. 4 : Représentation des matériaux de la famille des M41S : MCM-41 (a), MCM-48 (b), MCM-50 (c) [25]

La phase MCM-41 présente une structure bidimensionnelle à symétrie hexagonale (groupe  $P6mm$ ) et des pores unidimensionnels. Cependant, cette phase a été de loin la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre de sa synthèse et de sa grande stabilité thermique [26]. La phase MCM-48 est de structure cubique avec un système des pores tridimensionnel. L'organisation en 3D de la phase MCM-48 est en fait la structure la plus complexe de la famille des M41S. Le dernier membre de cette famille est la phase MCM-50 à structure lamellaire en feuillets.

Les matériaux mésoporeux se caractérisent par la présence de (méso) pores ordonnés de taille contrôlée et développent des surfaces spécifiques plus élevées avec des volumes poreux importants ( $> 0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). L'introduction ultérieure d'éléments à caractère acide, basique ou redox dans la structure poreuse conduit, non seulement à la formation de

solides catalytique plus actifs, mais favorise également une dispersion de la phase active au sein du solide poreux.

Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur le matériau de type MCM-41 en raison de sa grande stabilité thermique, sa structure hexagonale 2D est idéale pour pouvoir fournir des sites aisés d'accès, ainsi que sa synthèse plus facile et reproductible. De plus, il est particulièrement plus attractif pour les réactions hétérogènes de grosses molécules organiques, grâce à sa grande surface spécifique [27].

#### a. Synthèse de structure de MCM-41

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 (Mobil Cristal Matériels), font actuellement l'objet de nombreuses études basées sur leur préparation, leur caractérisation et leur domaine d'application. Ces matériaux possèdent une structure hexagonale bien défini, une surface spécifique plus élevée ( $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), un volume poreux important et une distribution homogène du diamètre des pores. La figure 1. 5 illustre schématiquement le mécanisme de la synthèse de MCM-41.

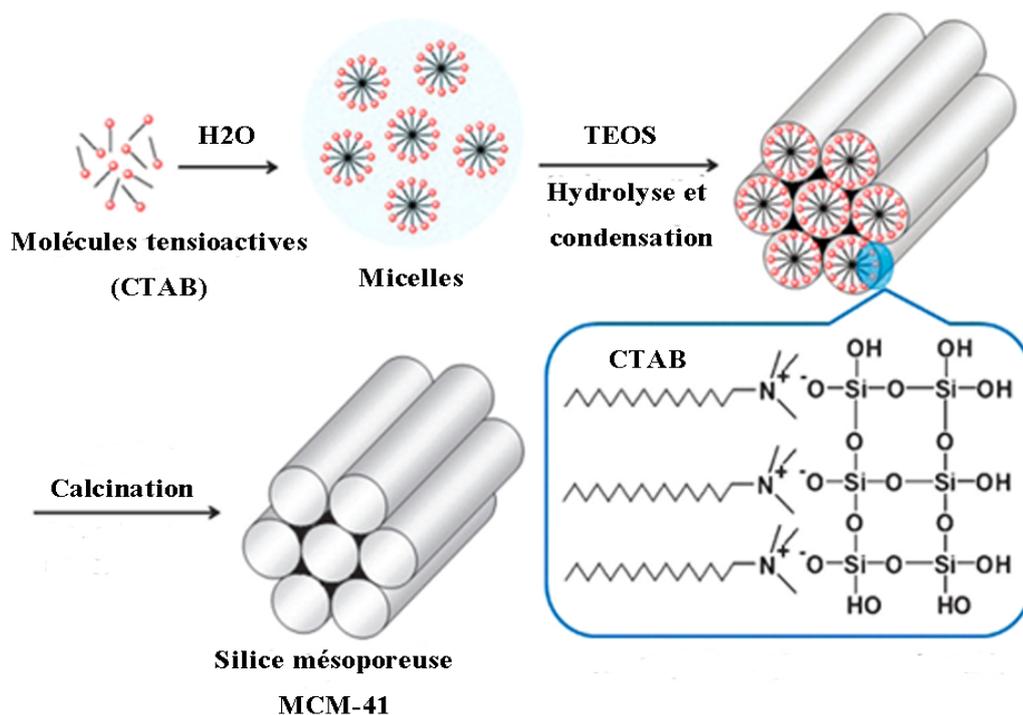


Figure 1. 5 : Schéma du mécanisme de préparation de MCM-41 [28]

La synthèse du matériau purement silicique de type MCM-41, décrit pour la première fois par Beck et al. [10], met en jeu un précurseur silicique, du silicate de sodium

en solution aqueuse acide. À cet ensemble est ajouté l'agent structurant ( $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ ,  $n= 8, 9, 10, 12, 14,16$ ) en solution aqueuse. Après un ajout d'eau au mélange initial, le gel résultant est chauffé à 100 °C pendant 144 heures. Le solide obtenu est récupéré par simple filtration et l'extraction du structurant en présence d'air par calcination conduit au matériau mésoporeux. Cette extraction se fait généralement par calcination entre 500 et 550 °C, permet d'extraire la totalité de l'agent structurant.

L'introduction des hétéroatomes tels que Al, Fe, Cr, Ni, Co, Cu et Ti dans la matrice mésoporeuse silicique comme la MCM-41 a été mise en application pour créer des sites actifs, et par conséquent, une meilleure activité catalytique.

b. Mécanisme de préparation du matériau MCM-41

L'obtention de ce type de matériau est décrite selon plusieurs mécanismes reconnus dans la littérature. Les deux premiers ont été proposés par la Mobil Oil Company [5, 6]. Depuis la découverte des matériaux mésostructurés de la famille M41S, de nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension de leur mécanisme de formation (Figure 1.6). Le premier mécanisme appelé LCT (Liquid Crystal Templating) consiste en une association des molécules de tensioactif sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice (Figure 1. 6 voie a). Ce mécanisme implique de se placer à de hautes concentrations en tensioactif (au-delà de la CMC). Dans ce cas, le tensioactif joue un rôle de gabarit moléculaire, en dehors de toute présence de précurseurs siliciques [29]. Le deuxième mécanisme (Figure I.6 voie b) décrit une auto-association des molécules de tensioactif et de précurseurs siliciques, aboutissant, pour des concentrations en tensioactif plus faibles que dans le cas du premier mécanisme, à la formation de phases final (hexagonales, cubiques ou lamellaires)[20, 30].

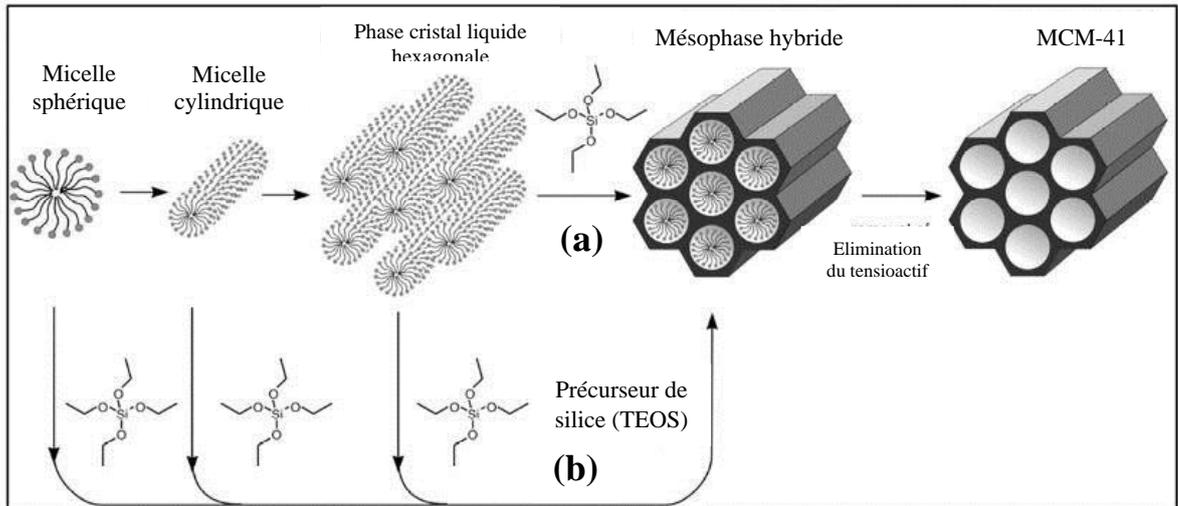


Figure 1. 6 : Mécanisme de formation des matériaux mésostructurés avec les deux voies proposées par les chercheurs du groupe Mobil [25]

Chen et collaborateurs [31] ont pour leur part mis en évidence par RMN  $^{14}\text{N}$  l'absence de phase cristal liquide de tensioactif pendant la synthèse des matériaux mésoporeux. Ils suggèrent que des micelles cylindriques de tensioactif se forment dans un premier temps, puis interagissent avec des oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelques couches de silicate autour des micelles. Sous l'effet de la température, ces micelles se rapprochent et les silicates se condensent, aboutissant à la formation progressive à une structure de cristal liquide comme une structure hexagonale. De ce fait, les structures obtenues sont plus stables pour des temps et des températures de synthèse élevés.

### c. Différents types d'interaction

Dès la découverte, au début des années 1990, des matériaux mésostructurés à porosité ordonnée, des propositions pour modéliser les interactions à l'interface tensioactif/matrice silicique ont été avancées. La condition fondamentale de construction de ce type des matériaux est l'existence d'une interaction entre le gabarit (tensioactif) et le précurseur silicique inorganique. Ainsi les interactions entre le tensioactif (noté S) et les silanols de surface (notés I) seront de type électrostatique dans le cas d'une molécule de tensioactif chargée. La figure 1. 7 illustre les différentes interactions qui peuvent exister entre les têtes des tensioactifs et les composants inorganiques.

- ✚ S<sup>+</sup>I<sup>-</sup> en milieu basique ou S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>I<sup>+</sup> en milieu acide dans le cas d'un tensioactif cationique.

- ✚  $S^+I^-$  en milieu acide ou  $S^-M^+I^-$  en milieu basique dans le cas d'un tensioactif anionique, l'acidité du milieu jouant sur la nature des silanols de surface ( $\{Si-O^-$  en milieu basique pour  $pH > 4$  et  $\{Si-OH_2^+$  en milieu acide pour  $pH < 1$ ).

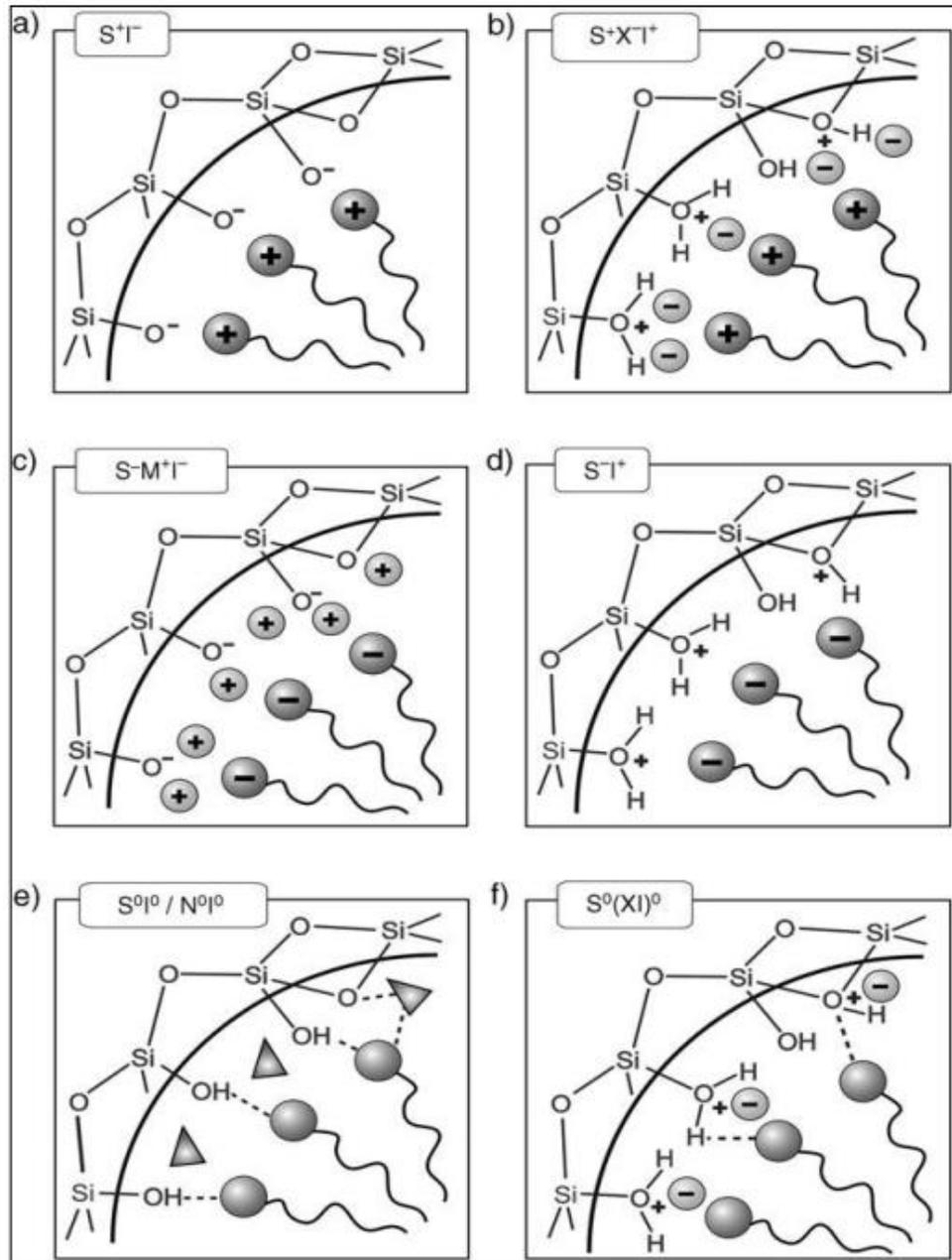


Figure 1. 7 : Interactions existant entre molécules de tensioactif et silanols de surface, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre. Interactions électrostatiques :  $S^+I^-$ ,  $S^+XI^-$ ,  $S^-M^+I^-$ ,  $S^-I^-$  ; ou par liaison hydrogène :  $S^0I^0 / N^0I^0$ ,  $S^0(XI)^0$ . (S : gabarit structurant ; I : espèces inorganiques) [25]

Dans le cas de molécules de tensioactif neutres, on distingue deux classes des matériaux tels que le matériau de type MSU (Michigan State University) [32] et le

matériau de type HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [33], où le tensioactif est neutre ou non ionique, et en interaction par liaisons hydrogènes avec les silanols de surface. Ces matériaux présentent des surfaces spécifiques et des volumes comparables à ceux des solides MCM-41 et MCM-48, avec une distribution de taille de pores plus large. Enfin, les matériaux de type SBA-15 (Santa Barbara) [17, 34, 35] sont obtenus en milieu acide à partir d'un copolymère tribloc neutre jouant le rôle du gabarit. Dans ce cas, les interactions sont de type  $(S^0H^+)(X^-I^+)$ . Les SBA-15 présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'une épaisseur de mur de 3 à 7 nm, un arrangement des pores de structure hexagonal 2D ( $P6mm$ ), une taille de pore ajustable de 4 à 15 nm, ainsi qu'une grande stabilité thermique et hydrothermale.

Dans le cas où des tensioactifs non-ioniques sont utilisés et les précurseurs sont non chargés, les interactions mises en jeu font appel à des liaisons hydrogène, elles sont modélisées en  $S^0I^0$  et  $N^0I^0$  ( $S^0$  : amine à longue chaîne ou  $N^0$  : propylène glycol).

#### d. Acidité de MCM-41

Le matériau purement silicique MCM-41 n'a pas d'acidité significative. L'acidité générée par l'incorporation de métaux est généralement associée à la nature des liaisons chimiques produites par les ions métalliques dans la charpente de silice. Des études ont montré que les sites acides de Lewis et de Brønsted sont attribués à la présence d'atomes d'aluminium dans la charpente, et leurs concentrations augmentent à mesure que la quantité d'aluminium incorporée augmente [36, 37]. Lorsqu'un cation trivalent  $Al^{3+}$  se substitue par un cation tétravalent  $Si^{4+}$ , la charpente possède une charge négative qui peut être compensée par un proton pour former un site acide de Brønsted [38]. L'espèce  $Al^{3+}$  extra-charpente peut également être une source d'acidité de Lewis dans la structure (figure 1.8). Par ailleurs, la force de l'acidité, le type d'acidité et la quantité de sites acides peuvent être contrôlés par la quantité, la nature et la dispersion des atomes métalliques sur la structure du matériau mésoporeux purement silicique [39].

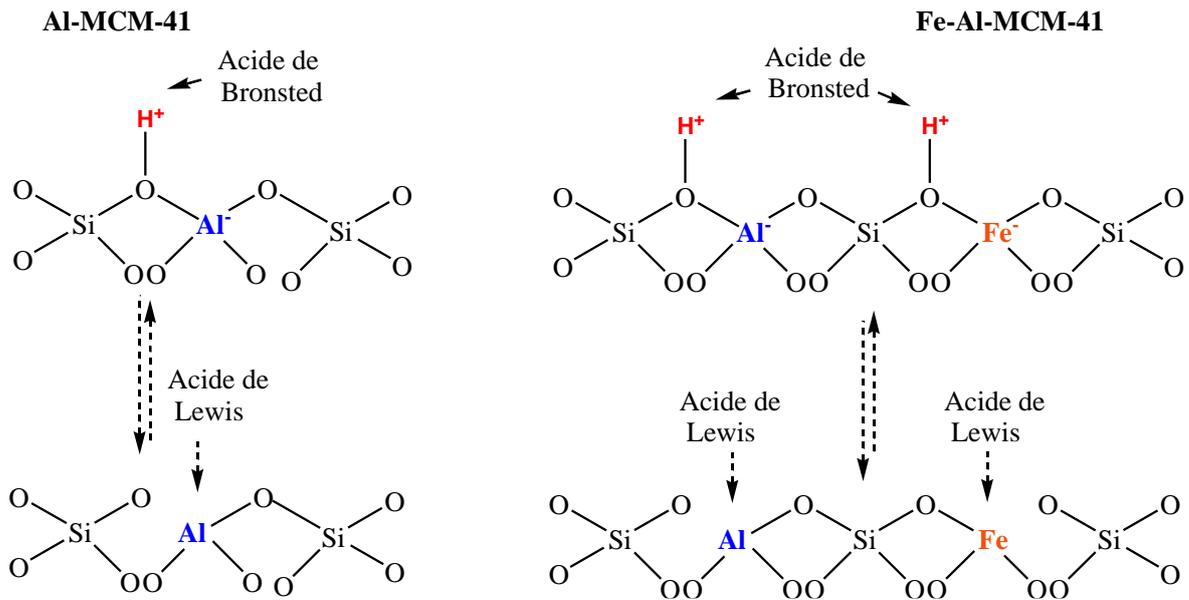


Figure 1. 8 : Les sites acides de Brønsted et de Lewis des matériaux mésoporeux Al-MCM-41 et Fe-Al-MCM-41

## 1.2. Adsorption

L'adsorption correspond à la fixation (réversible ou irréversible) d'une molécule de gaz ou liquide (appelée adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant). Ce procédé dépend à la fois de l'interface soluté/solide et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène de surface a pour origine des forces d'interactions intermoléculaires, de nature et d'intensité variées. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

L'adsorption est un procédé de séparation très utilisé dans divers domaines comme la chimie fine, la pétrochimie, le traitement d'effluents liquides et gazeux, de par sa simplicité de conception et d'exploitation, sa flexibilité et son faible coût [40, 41].

### 1.2.1. Différents types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption selon la nature des interactions : la physisorption (adsorption physique) et la chimisorption (adsorption chimique).

#### 1.2.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat

d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van der Waals : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et force d'orientation de Keesom) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou présentant des groupements de surface (charbons) [42, 43]. Résultant donc de forces intermoléculaires de faible énergie (inférieure à  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant.

#### 1.2.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption : comprise entre  $80$  et  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  [44]. Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

#### 1.2.2. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant [45, 46]. Trois cas de figure peuvent se présenter :

- ✚ Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.

- ✚ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- ✚ Le matériau poreux est complexe avec la présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection –dispersion dans les méso et macropores.

### 1.2.2.1. Description du mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers les sites actifs du solide (adsorbant) se produit principalement en plusieurs étapes [47, 48]. La figure ci-dessous représente un adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (figure 1.9).

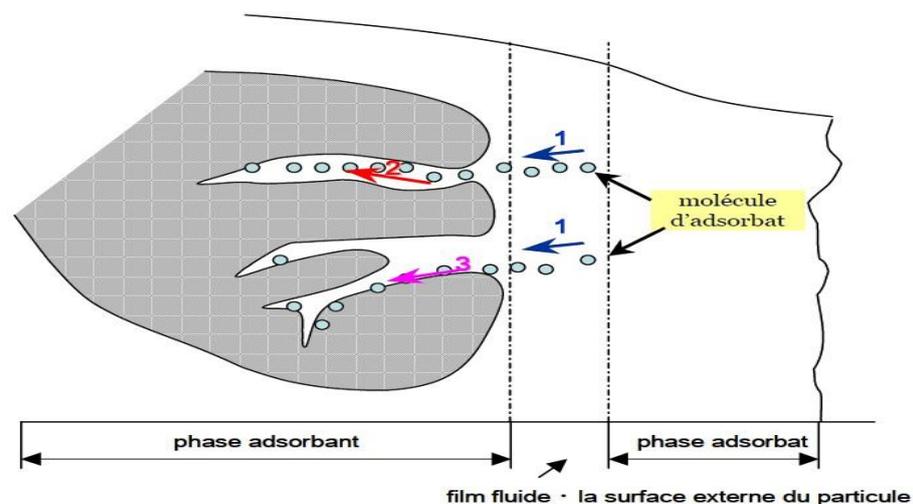


Figure 1. 9 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain du solide :  
1. Diffusion externe, 2. Diffusion interne, 3. Migration en surface [48]

- ✚ Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant.
- ✚ Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

- ✚ Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion de molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorption.

Le transfert interne : le transfert du soluté dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs. Dans cette étape, le soluté peut diffuser d'un site à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent.

La capacité d'adsorption correspond à la quantité maximale de soluté adsorbée dans les conditions opératoires fixées par unité de masse d'adsorbant frais [12,24]. Elle dépend donc de :

- La surface développée ou surface spécifique du matériau.
- La nature de la liaison adsorbât-adsorbant entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
- Le temps de contact entre le solide et les solutés.

#### 1.2.2.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Les données expérimentales peuvent être modélisées par des équations mathématiques. De nombreux modèles cinétiques sont reportés dans la littérature, les trois plus fréquents sont : modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre et modèle de diffusion intraparticulaire.

##### a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier-ordre a été proposé par Lagergren en 1898 [49]. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. La loi de vitesse de pseudo-premier-ordre peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq.1.1}$$

où  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) est la quantité de l'adsorbat fixé sur les adsorbants à l'équilibre,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) est la quantité de l'adsorbat fixé sur les adsorbants à l'instant  $t$ . La forme non-linéaire du modèle de pseudo-premier-ordre est donnée par l'expression suivante :

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{Eq.1.2}$$

b. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre est donné par l'expression suivante [50] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.1.3}$$

La forme non linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre est donnée par l'expression suivante :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Eq.1.4}$$

où  $k_2$  est la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre d'adsorption du polluant ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  est la quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et  $t$  est le temps de contact. La vitesse initiale d'adsorption  $h$  (à  $t = 0$ ) peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$h = k_2 \times q_e^2 \quad \text{Eq.1.5}$$

Ce modèle permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface du solide. L'analyse des données cinétiques, relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur [51].

c. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat/adsorbant [52]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad \text{Eq.1.6}$$

La forme non linéaire du modèle cinétique d'Elovich est donnée par l'expression suivante [53] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta \times t) \quad \text{Eq.1.7}$$

où :

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

$\beta$  : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

### 1.2.2.3. Modèles basés sur la diffusion moléculaire

#### a. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Les molécules des polluants sont probablement transportées de la solution vers les adsorbants par un processus de diffusion intraparticulaire qui est également une vitesse limite dans certains processus d'adsorption, particulièrement dans des réacteurs avec une grande agitation [54]. Parce que les deux modèles de cinétique précédents ne peuvent pas identifier le mécanisme de l'adsorption, la diffusion intraparticulaire est un autre modèle de cinétique étudié pour déterminer la vitesse de réaction d'adsorption de l'adsorbat sur les adsorbants préparés. La possibilité que le polluant soit transporté vers les solides par diffusion intraparticulaire a été exploitée en utilisant une équation très souvent utilisée.

Cette équation a été proposée par Weber et Morris [55], elle peut s'écrire comme suit :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad \text{Eq.1.8}$$

Eq. 1.8 est une équation empirique où la quantité adsorbée  $q_t$  varie proportionnellement avec  $t^{0,5}$  plutôt qu'avec  $t$ ,  $k_i$  est la vitesse de diffusion intraparticulaire exprimée en  $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$  obtenue en traçant  $q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$ .

#### b. Modèle de la diffusion de Boyd

L'équation de la cinétique de Boyd est donnée par :

$$F = 1 - \left[ \left( \frac{6}{\Pi^2} \right) \right] \exp(-B_t) \quad \text{Eq.1.9}$$

$F$  : fraction du soluté adsorbé à l'instante  $t$  ;  $F$  est donné par :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Eq.1.10}$$

Dans le but d'étudier le mécanisme de diffusion d'un polluant sur un adsorbant, l'expression donnée par Boyd et al. [56] est utilisée pour tracer la courbe  $B_t$  en fonction de  $\ln(1 - q_t/q_e)$ . L'expression est représentée par l'équation suivante :

$$B_t = -0,4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad \text{Eq. 1.11}$$

Pour un procédé d'adsorption, la linéarisation de la courbe  $B_t$  en fonction de  $\ln(1 - q_t/q_e)$ , nous permet d'identifier le type de transport apparu durant la diffusion de polluant dans l'adsorbant (transport intra-particule ou transport extérieur) à travers des constantes d'adsorption déterminées.

De plus, l'obtention d'une courbe linéaire droite qui passe par l'origine indique que le processus d'adsorption est établi selon le mécanisme de diffusion intra-particulaire. Par contre, si la courbe tracée n'est pas une droite linéaire ou la courbe est linéaire mais ne passe pas par l'origine, on en déduira qu'il s'agit d'un mécanisme de diffusion par film ou une réaction chimique qui contrôle la cinétique d'adsorption.

### 1.2.3. Modélisation des Isothermes d'adsorptions

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité de soluté adsorbée par un adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution. L'étude de l'isotherme d'adsorption est fondamentale pour décrire le comportement des interactions entre le soluté et l'adsorbant et pour évaluer la capacité d'adsorption d'un adsorbant, elle est essentielle dans la conception d'un système d'adsorption. Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### 1.2.3.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène en termes d'énergie et ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées [57]. À l'équilibre, l'équation du modèle de Langmuir est donnée comme suit :

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.1.12}$$

où les paramètres suivants représentent :

$q_e$  : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$  ou  $\text{mmol g}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : est la concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg l}^{-1}$  ou  $\text{mmol l}^{-1}$ ).

Les paramètres  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et  $K_L$  ( $\text{l mg}^{-1}$  ou  $\text{l mmol}^{-1}$ ) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Par ailleurs, le facteur de séparation  $R_L$  de l'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. Il est calculé selon l'équation suivante [58] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq.1.13}$$

$C_0$  : la concentration initiale ( $\text{mg l}^{-1}$ ) ;  $R_L = 0$  : il est irréversible ;  $0 < R_L < 1$  : favorable ;  $R_L = 1$  : linéaire ;  $R_L > 1$  : non favorable.

#### 1.2.3.2. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface hétérogène d'un solide. Elle se présente sous la forme suivante [59] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq.1.14}$$

Avec :

$q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;  $C_e$  : la concentration à l'équilibre ( $\text{mg l}^{-1}$ ),  
 $K_F$  : le coefficient de Freundlich,  $n$  : l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

#### 1.2.3.3. Modèle de Temkin

L'équation de l'isotherme de Temkin [60] contient un facteur qui prend en compte les interactions adsorbat-adsorbant. Il suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche adsorbée décroît linéairement avec le taux de recouvrement de l'adsorbant à cause des répulsions adsorbat-adsorbant et que l'adsorption consiste en une distribution uniforme de l'énergie de liaison maximale [61]. En outre, il suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme le laisse entendre l'équation de Freundlich. La forme non linéaire de l'isotherme de Temkin est exprimée par la relation suivante [62] :

$$q_e = B_T \ln(K_T C_e) \quad \text{Eq. 1.15}$$

$$\text{Où : } B_T = \frac{RT}{b_t} \quad \text{Eq. 1.16}$$

La constante  $B_T$  est reliée à l'énergie de l'adsorption,  $R$  : constante des gaz parfaits,  $T$  : température (K),  $K_T$  : représente la constante de liaison à l'équilibre ( $l \text{ mn}^{-1}$ ) correspondant à l'énergie de liaison maximale [63].

#### 1.2.3.4. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [64] ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. Cette isotherme suppose une surface hétérogène exprimée comme suit [65] :

$$q_e = q_{D-R} \exp\left(-\beta \varepsilon^2\right) \quad \text{Eq.1.17}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Eq.1.18}$$

Avec :

$q_e$  : la quantité de polluant adsorbés par le poids spécifique ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;  $q_m$  : la quantité maximum d'adsorption dans les micropores ;  $\beta$  = une constante liée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$ ) ;  $C_e$  : la concentration en équilibre de l'adsorbant en solution ( $\text{mg l}^{-1}$ ) ;  $R$  : la constante des gaz parfaits ( $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) ;  $T$  : température (K) de la solution ;  $E$  : l'énergie moyenne d'adsorption ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

$$\varepsilon : \text{ le potentiel de Polanyi } \varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Eq.1.19}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption ( $E$ ) calculée à partir de l'isotherme D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [66].

✚  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  : le processus d'adsorption est de nature physique.

✚  $E$  est entre 8 et 16  $\text{kJ mol}^{-1}$  : le processus d'adsorption est de nature chimique.

#### 1.2.4. Paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température nous permet aussi d'accéder aux paramètres thermodynamiques tels que  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  relatifs au processus d'adsorption du polluant sur les supports mésoporeux synthétisés et calcinés. Cette étude va nous permettre d'avoir une idée sur la faisabilité du processus d'adsorption en discutant les valeurs obtenues. On peut calculer ces différents paramètres en utilisant les équations suivantes [67]:

$$K_d = q_e / C_e \quad \text{Eq.1.20}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Eq.1.21}$$

$$\ln k_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad \text{Eq.1.22}$$

où  $K_d$  est le coefficient de distribution, il représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution ;  $T$  est la température absolue (K) ;  $R$  est la constante des gaz parfaits. À partir de l'équation (Eq.1.20), on peut tracer  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , on obtient alors une droite dont la pente est  $-\Delta H^\circ/R$  et d'ordonnée à l'origine  $\Delta S^\circ/R$ .

#### 1.2.5. Caractéristiques physico-chimiques du colorant Rhodamine 6G

Le colorant Rhodamine 6G (Rh 6G) est une teinture. Elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants Rhodamines sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par fluoromètres. Ces polluants sont des colorants synthétiques, qui sont utilisés dans plusieurs domaines d'application. La forme chlorhydrate de Rhodamine 6G qui est une poudre bronze/rouge avec la formule brute  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  dont la structure est représentée sur la figure 1.10.

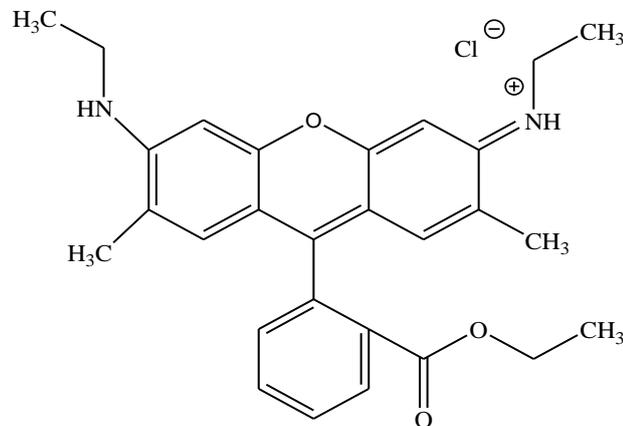


Figure 1. 10 : La structure de Rhodamine 6G

Bien que le colorant très soluble, cette formulation est très corrosive sur beaucoup de métaux sauf l'acier inoxydable. Il est nocif et inflammable. Le tableau 1.1 présente les différentes propriétés physico-chimiques du colorant cationique Rhodamine 6G.

Tableau 1. 1 : Les propriétés physico-chimiques du Rhodamine 6 G

Paramètre	Caractéristique
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	479,02 g mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	1,26 g cm <sup>-3</sup>
pKa	6,13
$\lambda_{max}$	527 nm
Solubilité	20 g l <sup>-1</sup> (25 °C) dans l'eau

La Rhodamine 6G est un colorant nocif en cas d'ingestion, elle peut causer divers problèmes de santé, tels qu'une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires [68, 69]. Par ailleurs, elle est potentiellement génotoxique, cancérigène et neurotoxique [70]. Dans ce travail, notre choix s'est porté sur le colorant Rhodamine 6G. Ce choix est lié à l'application de deux matériaux mésoporeux (MCM-41 et Al-MCM-41) en tant qu'adsorbants dans le processus d'adsorption en batch de ce colorant.

### 1.3. Oxydation catalytique

#### 1.3.1. Introduction

La catalyse hétérogène joue un rôle majeur dans l'industrie chimique où elle est largement utilisée. Cependant, l'avantage majeur de la catalyse hétérogène est de faciliter la séparation entre le catalyseur et les produits formés. Les matériaux mésoporeux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le domaine de la catalyse en raison de leur potentiel élevé, dû à leur structure bien définie, leur stabilité, leur grande surface spécifique et leur porosité contrôlable.

Selon la méthode classique, de nombreux travaux ont été développés des réactions d'oxydation des alcools par divers oxydants stœchiométriques inorganiques, tels que le

$\text{KMNO}_4$ , les réactifs à base de Cr, les composés d'iode,...etc. [1-3, 71]. Bien que les oxydants stœchiométriques soient efficaces, ces réactions sont coûteuses, produisent des quantités stœchiométriques de déchets toxiques, reposent sur des conditions difficiles et présentent souvent une incompatibilité avec des groupes fonctionnels. L'objectif principal des recherches récentes dans ce domaine est de réduire la charge environnementale. Depuis plusieurs années, une attention particulière a été portée au développement de systèmes catalytiques hétérogènes utilisant des oxydants propres, non toxique, bon marché, facilement disponibles et efficaces en atomes, tels que l'oxygène moléculaire et le peroxyde d'hydrogène dans des conditions douces [2, 72-74]. En outre, le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant idéal en raison de son bon potentiel d'oxydation, de sa disponibilité immédiate, de sa teneur élevée en oxygène et de sa nature respectueuse de l'environnement [75]. Dans des conditions appropriées, le peroxyde d'hydrogène est capable d'effectuer une multitude des réactions d'oxydation organiques d'une manière économiquement, techniquement et écologiquement satisfaisante [76].

La transformation des alcools en composés carbonylés est importante pour les chimistes. Cette importance est liée aux produits résultants (aldéhydes, cétones et acide carboxyliques). Ces composés constituent, en général, des intermédiaires intéressants, au cours de la préparation de plusieurs composés comme les médicaments, les parfums, les vitamines et les additifs alimentaires [77]. Une vaste variété de réactifs a été développée pour cette importante réaction.

### 1.3.2. Oxydation catalytique des alcools

L'oxydation sélective des alcools en composés carbonyles correspondants (aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques), apparaissant comme l'une des transformations chimiques les plus essentielles dans la recherche universitaire et industrielle, car elle produit des intermédiaires précieux dans les industries pharmaceutiques, colorantes, agrochimiques et cosmétiques [16, 77-79]. En général, le développement de nouveaux catalyseurs actifs, sélectifs et recyclables pour cette application en conditions douces, présente un grand intérêt.

Parmi les différents supports catalytiques utilisés dans la réaction d'oxydation des alcools [74, 80, 81], les matériaux mésoporeux tels que MCM-41 et SBA-15 ont attiré une large attention en raison de leurs excellentes propriétés [82-85]. Récemment, une conversion élevée de l'alcool benzylique (62 %) a été obtenue par le matériau SBA-15

incorporé au titane avec un rapport de Si/Ti = 10, et une excellente sélectivité en benzaldéhyde à 60 °C pendant 2 h [86]. Antony et al. [83] ont montré que le complexe de cuivre supporté par MCM-41 a montré une meilleure activité catalytique (99 %) avec une excellente sélectivité (100 %). Ceci s'explique par leur structure mésoporeuse ordonnée et leur surface spécifique plus élevée. Plus récemment, le catalyseur Ti-MCM-41 a présenté une excellente efficacité catalytique, un temps de réaction plus court, une meilleure réutilisation dans plus de cinq cycles catalytiques dans les réactions d'hydro-acylation et d'hydro-amination sans aucun additif [87].

### 1.3.2.1. Oxydation catalytique des alcools primaires

L'oxydation sélective des alcools primaires constitue une transformation importante en synthèse organique, conduisant aux aldéhydes et/ou acides carboxyliques qui sont des intermédiaires intéressants pour la chimie fine [77]. L'oxydation sélective, en particulier l'oxydation catalytique des produits chimiques peu coûteux et largement disponibles aux produits chimiques à valeur ajoutée, est importante dans la recherche académique et dans l'industrie. Une des réactions modèles d'intérêt industriel est l'oxydation sélective de l'alcool benzylique en benzaldéhyde pour la production de divers composés à forte valeur ajoutée, notamment dans l'industrie pharmaceutique ou la chimie fine [88]. L'un des challenges de cette réaction est le contrôle de la sélectivité en aldéhyde au détriment de l'acide benzoïque également formé dans des conditions très oxydantes (figure 1.11).

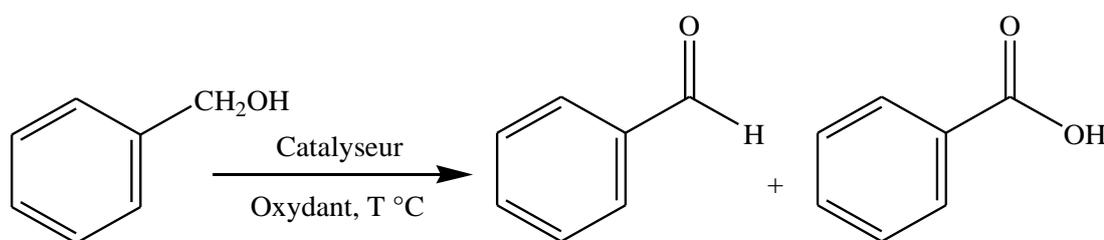


Figure 1. 11 : Oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde et acide benzoïque

Les réactions réalisées avec le peroxyde d'hydrogène présentent en général des rendements en composés carbonyles plus élevés et une sélectivité accrue. Wang et al. [80] ont préparé un complexe à base de ruthénium comme catalyseur afin de l'utiliser dans la réaction d'oxydation des alcools primaires et secondaires à température ambiante. Pour ce type de composé, les taux de conversion obtenus après 1 heure de réaction sont généralement plus élevés. Parmi les deux complexes à base de ruthénium présente dans la

figure 1.12, le complexe  $\text{Ru}(\text{mpbp})(\text{pydic})$  est présente une activité catalytique plus élevée dans la réaction d'oxydation des alcools primaires et secondaires.

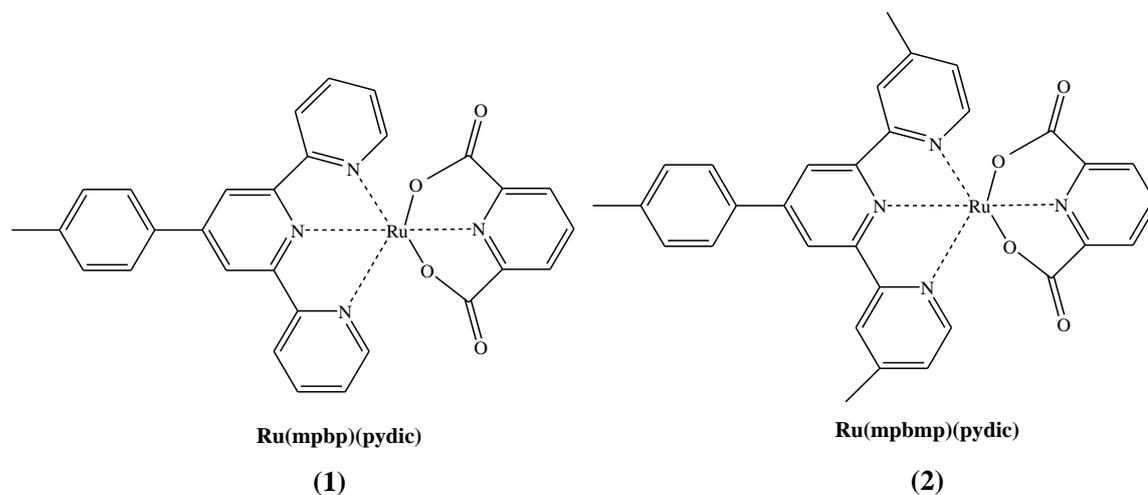


Figure 1. 12 : (1) Ruthenium-4-methylphenyl-2,6-bispyridinyl-pyridinedicarboxylate [ $\text{Ru}(\text{mpbp})(\text{pydic})$ ]; (2) Ruthenium-4-methylphenyl-2,6-bis(4-methyl)pyridinyl-pyridinedicarboxylate [ $\text{Ru}(\text{mpbmp})(\text{pydic})$ ]

La figure 1.13 représente la réaction d'oxydation de l'alcool primaire et secondaire par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en présence du solvant acétonitrile.

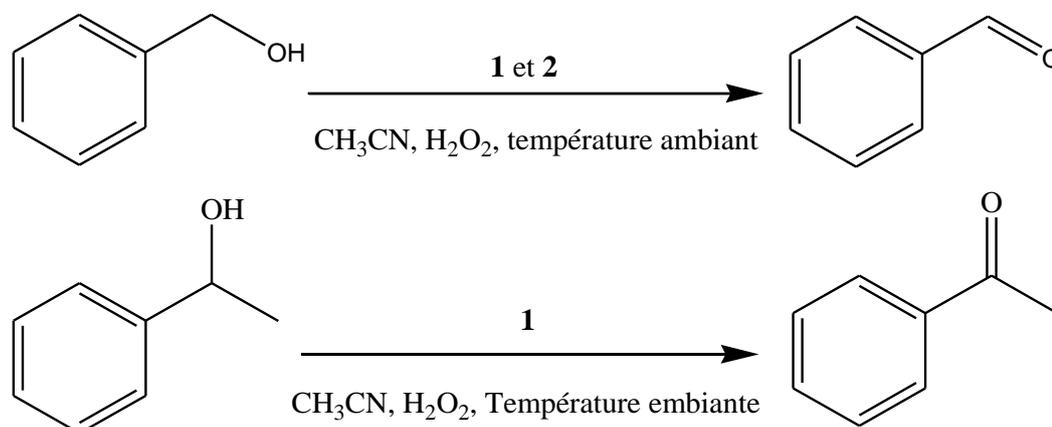


Figure 1. 13 : Réaction d'oxydation de l'alcool primaire (conv. 99 %) et secondaire (conv. 98 %) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$

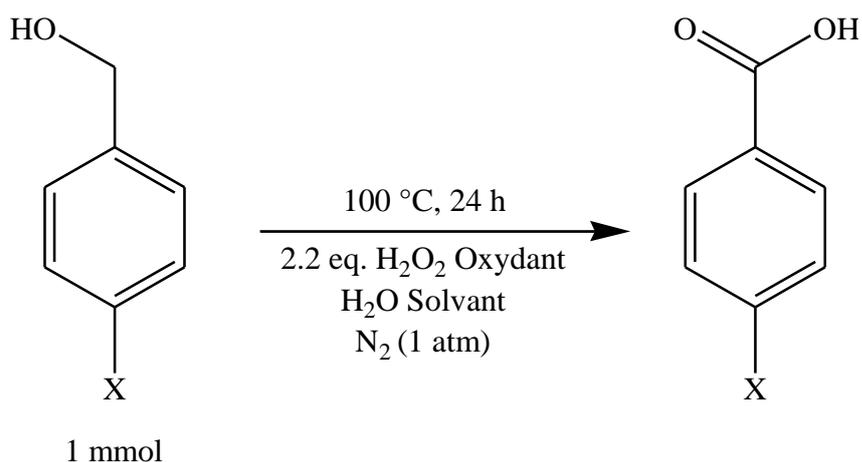


Figure 1. 14 : Réaction d'oxydation des dérivés de l'alcool benzylique (X : -H, -Cl, -NO<sub>2</sub>, -OMe)

Sedrpoushan et al. [89] ont étudié l'oxydation des dérivés d'alcool benzylique par le catalyseur l'oxyde de graphène nanométrique (OGN) en présence de H<sub>2</sub>O comme un solvant et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme un oxydant. Ils ont montré que tous les alcools ont été oxydés et la réaction ne s'est pas arrêtée à l'aldéhyde mais s'est poursuivie jusqu'à la production de l'acide carboxylique (figure 1.14).

Généralement, l'oxydation des alcools primaires et secondaires en présence d'un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène conduit à la production des aldéhydes et des cétones correspondants. Les cétones sont obtenues comme principaux produits d'oxydation, tandis que les aldéhydes pouvaient être suroxydés en leurs acides correspondants [90, 91]. Wang et al. [90] ont montré que le produit intermédiaire de l'alcool primaire (1-hexanal) s'est avéré plus facilement ré-oxydable en acide carboxylique (figure 1.15) que l'alcool benzylique (benzaldéhyde), ceci peut être due à leur mécanisme de réactions différent.

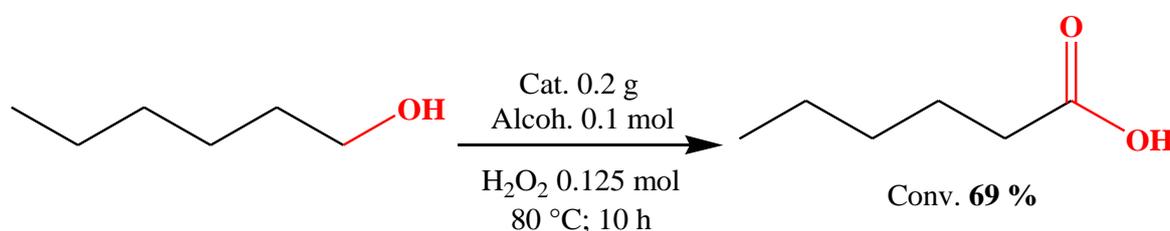


Figure 1. 15 : Réaction d'oxydation d'hexanol-1 en acide carboxylique (acide hexanoïque) en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Maurya et al. [92] ont exploré le potentiel catalytique de trois complexes dimères de cuivre (II) de dérivés de pyrazole dans l'oxydation en phase liquide des alcools

primaires et secondaires en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans des conditions de réaction modérées. L'oxydation de l'alcool benzylique en présence du complexe de cuivre (II)-diméthylpyrazole donne l'acide benzoïque comme un produit majoritaire (83,2 %) avec une sélectivité de 79,5 %. Alors que l'oxydation de l'hexanol-1 en présence du complexe de cuivre (II)-diphényl pyrazole  $[\text{Cu}(\text{DPPz})_2 \text{Cl}_2]_2$  donne l'acide hexanoïque comme un produit principal (58,4 %) avec une sélectivité de 58,8 %. Ils ont trouvé que les alcools primaires aromatiques et aliphatiques produisent des acides carboxyliques comme produits majoritaires lors de l'oxydation des alcools en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [92].

Skupien [93] a proposé un mécanisme de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde (figure 1.16). La ré-oxydation du substrat obtenu conduit à deux sous-produits typiques : l'acide benzoïque et le benzoate de benzyle. De plus, l'acide benzoïque peut réagir avec l'alcool benzylique non converti et cette réaction pourrait produire le benzoate de benzyle.

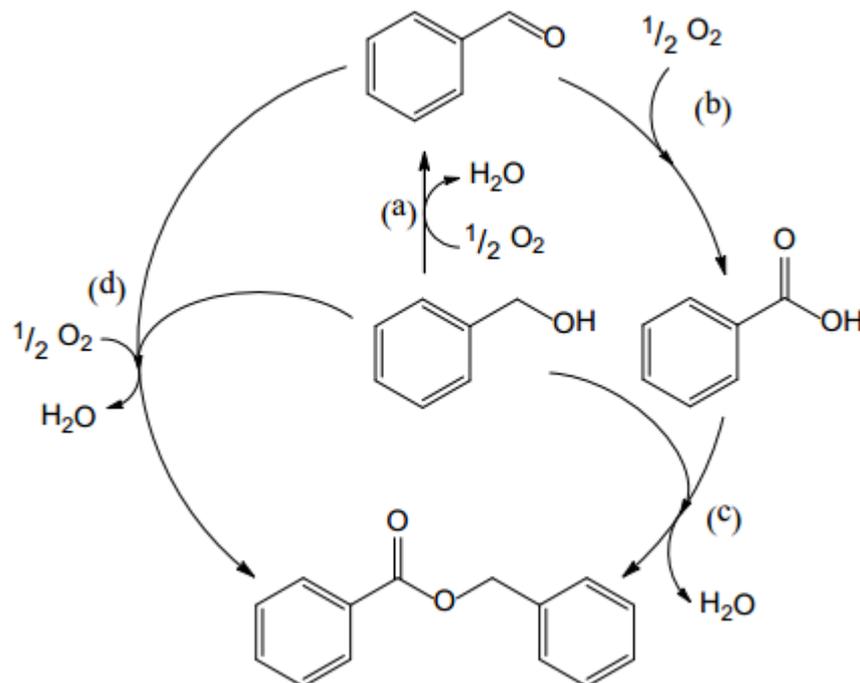


Figure 1. 16 : Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par l'oxygène moléculaire : (a) oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde, (b) oxydation du benzaldéhyde en acide benzoïque, (c) estérification de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque, et (d) estérification de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde dans des conditions oxydantes en benzoate de benzyle[93]

Cang et al. [91] ont étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que le rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BrOH}$ , la dose du catalyseur et le temps, sur les performances de catalyseur

imidazolium-FeCl<sub>3</sub>-IL immobilisé sur SBA-15 dans l'oxydation de l'alcool benzylique par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase liquide. D'autres études menées par Balapoor et al. [94] ont montré que l'activité et la sélectivité en benzaldéhyde dépendent considérablement aux conditions de la réaction. Ces auteurs ont montré que l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/BrOH et de la dose du catalyseur, provoquent une oxydation supplémentaire de benzaldéhyde en acide benzoïque. De plus, le temps de réaction prolongé favorise également la conversion supplémentaire de benzaldéhyde en acide benzoïque. Récemment, Liu et al. [95] ont montré également que la sélectivité du benzaldéhyde est fortement influencée par l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/styrène et de la température de réaction. Ceci indique que l'augmentation de ces paramètres est bénéfique pour la génération d'acide benzoïque.

L'optimisation de différents paramètres réactionnels dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par TBHP en présence des colloïdes de ruthénium dans l'eau (la quantité d'oxydant, la température et le temps), a été réalisée afin d'atteindre une sélectivité maximale (~ 75%) en benzaldéhyde [96]. La ré-oxydation de l'aldéhyde s'effectue successivement au profit de l'acide correspondant étant donné au caractère très oxydant du milieu réactionnel. Ainsi, l'abaissement de la température ne ralentit que légèrement la ré-oxydation du benzaldéhyde en acide benzoïque. Toutefois la réduction du temps de réaction entraîne également une diminution de la conversion qui chute de 76 % à 63 %.

### 1.3.2.2. Oxydation catalytique des alcools secondaires

L'oxydation des alcools secondaires en composés carbonylés correspondants, joue un rôle central en synthèse organique [97]. Une vaste variété de réactifs a été développée pour cette importante réaction en présence de l'oxygène moléculaire (figure 1.17).



Figure 1. 17 : Equation bilan d'une oxydation par l'oxygène moléculaire

En raison des applications industrielles et commerciales des composés carbonyles, Antony et al. [83] ont étudié des catalyseurs préparés dans la conversion d'alcools secondaires (diphénylméthanol, l'isopropanol et ditolyméthanol) en composés carbonyles correspondants en présence de trois oxydants différents tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH et

$C_6H_5C(CH_3)_2COOH$  à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (figure 1.18). Ces catalyseurs montrent une meilleure activité catalytique avec une excellente sélectivité.

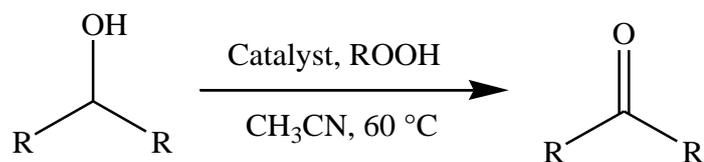


Figure 1. 18 : Oxydation catalytique d'alcools secondaires en présence des peroxydes dans un solvant  $CH_3CN$  à  $60\text{ }^\circ\text{C}$

### 1.3.3. Oxydation des alcools par des catalyseurs mésoporeux

Le catalyseur homogène est largement utilisé dans les procédés d'oxydation notamment l'oxydation des alcools en raison de sa grande modularité en termes de présence de métaux et de ligands permettant d'accroître les performances catalytiques dans des conditions douces. Cependant, la catalyse homogène est limitée par la séparation difficile de l'espèce active des composés du mélange réactionnel (substrat et produit) en fin de réaction. Pour résoudre ces problèmes, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes est hautement souhaitable. Ils peuvent être synthétisés par dispersion du métal (métaux de transition, métaux nobles) sur un support solide insoluble tel que la silice, les zéolithes, l'argile, le charbon, les polymères et les matériaux mésoporeux. Parmi les catalyseurs hétérogènes, les matériaux mésoporeux se sont révélés être des supports intéressants, grâce à leurs structures poreuses tridimensionnelles modulables, leur porosité élevée, leur grande surface spécifique, leur bonne résistance à la température ainsi qu'à la facilité de récupération et de réutilisation [98].

Cette dernière décennie, l'utilisation des complexes métalliques immobilisés sur le matériau mésoporeux comme SBA-15 et MCM-41 a été largement appliquée dans les réactions d'oxydation en phase liquide. Récemment, Antony et al. [83] ont utilisé un nouveau complexe à base de  $ML_2$  ( $M = Mn; Co; Cu; Zn$ ) immobilisé à la surface de MCM-41 pour obtenir des catalyseurs du type  $ML_2@MCM-41$ , afin de les utiliser dans la réaction d'oxydation des alcools. Les résultats expérimentaux ont montré que le système catalytique  $CuL_2@MCM-41$  présente une excellente activité catalytique (99 %) par rapport aux autres catalyseurs. Cang et al. [91] ont étudié un complexe imidazolium- $FeCl_3-IL$  immobilisé sur la SBA-15 comme un catalyseur hétérogène et testés dans l'oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide. Le mécanisme implique que le fer (III) sur la surface du catalyseur a été considéré comme le site actif dans cette réaction en présence de  $H_2O_2$

dans l'eau, et probablement le  $\text{Cl}^-$  comme un promoteur actif. De plus, la température de la réaction a un impact positif sur l'oxydation en termes de la vitesse de la réaction et de la sélectivité du produit. Au contraire, l'augmentation du rapport de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BrOH}$ , ainsi que la prolongation du temps au cours de la réaction d'oxydation a une influence importante sur la diminution de la sélectivité en benzaldéhyde. Abbas et al. [84] ont également étudié l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde à  $90\text{ }^\circ\text{C}$  sur un catalyseur du type MCM-41 fonctionnalisé par le complexe du nickel (II) salen ( $\text{Ni(II)salen-MCM-41}$ ). Ce catalyseur a montré une bonne conversion (98 %) avec une sélectivité en benzaldéhyde de 48 %. L'oxydation catalytique de l'alcool benzylique a été également explorée à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur un catalyseur à base des complexes de cuivre (II) ou d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) supportés sur la SBA-15 [99]. Le catalyseur synthétisé par immobilisation de complexe de cuivre (II) suivi par réduction a montré une activité élevée (73 %) avec une sélectivité en benzaldéhyde de 54 %.

Différents complexes amphiphiles du type sulfonato-salène de chrome (III) immobilisés sur la MCM-41 ont été évalués dans l'oxydation sélective de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par 30 % de peroxyde d'hydrogène et en absence du solvant [100]. Les catalyseurs préparés ont montré une conversion environ de 53,1 à 60,3 % en alcool benzylique avec une meilleure sélectivité en benzaldéhyde. Les auteurs ont montré que les complexes du chrome immobilisés dans la MCM-41 sont des catalyseurs efficaces et comparables à leurs analogues homogènes correspondants. Ils ont montré également que le complexe  $\text{Cr}(\text{SO}_3\text{-salpphen})\text{-MCM-41}$  pourrait être réutilisé cinq fois sans perte significative de leur activité. De même, Wang et al. [90] ont préparé une série de complexes homogènes de base de Schiff de chrome (III) immobilisés sur la MCM-41. Ces catalyseurs ont été étudiés dans l'oxydation sélective de l'alcool en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Apparemment, les différences significatives dans les performances catalytiques de ces catalyseurs pourraient être attribuées aux structures de ligand utilisées.

L'activité catalytique du complexe de vanadium immobilisé dans la SBA-15 fonctionnalisé par l'amine comme un catalyseur dans l'oxydation de l'alcool benzylique par le peroxyde d'hydrogène dans l'eau a été évaluée par Correia et al. [101]. Dans ce système, le benzaldéhyde et l'acide benzoïque sont les seuls produits détectés. Malgré que la conversion observée est faible (15,9 %) en présence de ce type de composite par rapport aux systèmes catalytiques homogènes, la meilleure sélectivité en benzaldéhyde (99 %)

révèle que ce composite peut être un catalyseur très intéressant pour l'oxydation de l'alcool benzylique en présence du peroxyde d'hydrogène.

Ces dernières années, un grand intérêt est porté au développement des catalyseurs hétérogènes mésoporeuses à base des métaux de transition utilisant des oxydants des peroxydes tels que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et l'hydroperoxyde de ter-butyle (TBHP). Plus récemment, le support mésoporeuse du type MCM-41 modifié par des métaux de transition a été synthétisé avec succès par voie hydrothermale dans des conditions alcalines, avec un teneur de 0,05 à 0,25 % en masse de métal [85]. Ces catalyseurs ont été testés dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par  $H_2O_2$  et les principaux produits obtenus étaient le benzaldéhyde et l'acide benzoïque (figure 1.19). Les activités catalytiques de l'alcool benzylique et la sélectivité en benzaldéhyde varient selon la nature du métal déposé sur MCM-41 et dans l'ordre suivant:  $V > Cr > Fe > Ni > Cd \gg Zn > Cu$ .

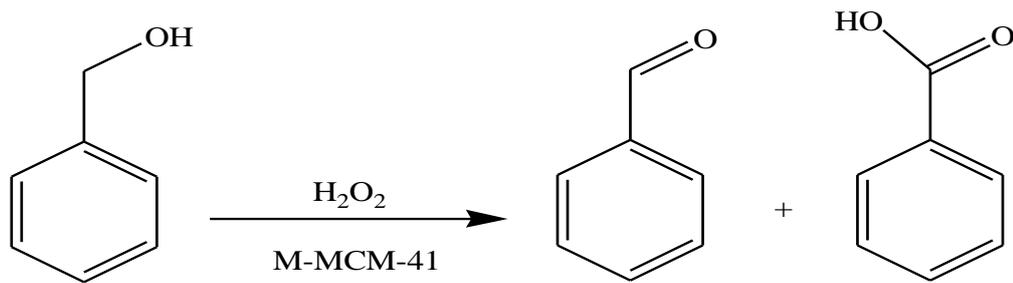


Figure 1. 19 : Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en présence de Métal-MCM-41

Aiube et al. [102] ont étudié la stabilité et les performances catalytiques du matériau MCM-41 modifié par le cérium avec un rapport molaire de  $Si/Ce = 25$  dans l'oxydation en phase liquide de l'alcool benzylique (BzOH) en présence de l'hydroperoxyde de ter-butyle (TBHP) et en absence du solvant. Ces auteurs ont également montré que le benzaldéhyde et l'acide benzoïque ont été les seuls produits observés dans tous les essais catalytiques. Un rendement de 25,9 % a été obtenu à 80 °C pendant 24 h avec une sélectivité de 47,4 % du benzaldéhyde. En effet, les essais cinétiques ont démontré que la réaction se poursuit principalement après 24 h, en réduisant la sélectivité de l'aldéhyde et en favorisant la formation d'acide benzoïque. Ils ont montré également que ce système peut être recyclé quatre fois avec une légère diminution de l'activité (25% à 22% en rendement).

Cánepa et al. [82] ont synthétisé des matériaux mésoporeux du type MCM-41 modifiés par l'insertion des métaux de transition directement dans le gel (Co, Fe et V) par la méthode hydrothermale. Ces catalyseurs sont évalués dans l'oxydation sélective de l'alcool benzylique. Parmi ces catalyseurs testés, le V-MCM-41 présente la meilleure performance catalytique avec un rendement de 31,7 % et une sélectivité de 95 % du benzaldéhyde. Zhao et al. [85] ont étudié les performances catalytiques de différents métaux de transition supporté sur la MCM-41 dans l'oxydation sélective de l'alcool benzylique en présence du solvant acétonitrile et de l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ces auteurs ont également montré que le V-MCM-41 présente une meilleure performance catalytique avec une excellente sélectivité en benzaldéhyde.

Dans la littérature, de nombreux exemples de catalyseurs à base de Chrome ont été reportés avec succès pour l'oxydation en phase liquide, grâce à leurs propriétés oxydantes très élevées. Des matériaux mésoporeux ordonnés du type Cr-MCM-41 et Cr-MCM-48, présentant différents rapports molaires Si/Cr, ont été synthétisés par une méthode hydrothermale et évalués pour la réaction d'oxydation catalytique avec différents oxydants, tels que le t-BHP, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> dans l'acétonitrile ou l'acide acétique [103-105]. Les résultats montrent que ces catalyseurs présentent de très bonnes activités avec une conversion allant jusqu'à 98 % et une sélectivité remarquable.

AlDhawi et al. [106] ont étudié une série des catalyseurs du type Cr-SBA-16 (Si/Cr = 7, 14 et 28) préparés par la méthode hydrothermale en milieu faiblement acide. Ces catalyseurs ont été évalués dans l'oxydation sélective des dérivés d'alcool benzylique en présence du peroxyde d'hydrogène. Ces auteurs ont montré pour la première fois que la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique sur le Cr-SBA-16 en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se produit par un mécanisme d'adsorption non compétitif et que la réaction est du pseudo-premier ordre en BzOH. Ils ont montré également que ces catalyseurs sont très efficaces pour l'oxydation sélective des dérivés d'alcool benzylique, et aucune lixiviation du chrome de la charpente de SBA-16 n'a été observée.

Maio et al. [107] ont préparé une série des composites mésoporeux ordonnés de chrome-oxophosphate de Zirconium (M-Cr-ZrPO) avec des teneurs en chrome de 2 à 15 % par la méthode auto-assemblage. Ces catalyseurs ont été étudiés dans l'oxydation sélective en phase liquide de l'alcool benzylique en présence de TBHP à 80 °C (figure 1.20). Ces auteurs ont montré que les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été améliorées

par l'augmentation de la teneur en chrome. En effet, la conversion élevée de l'alcool benzylique (100 %) avec une excellente sélectivité de l'acide benzoïque (97,8 %) est obtenue sur le catalyseur M-15Cr-ZrPO avec une teneur en chrome de 15 %. Par ailleurs, la sélectivité du benzaldéhyde diminue avec l'augmentation de la teneur en chrome. Cela pourrait être dû au fait que le benzaldéhyde, en tant qu'intermédiaire dans la réaction, a été oxydé en acide benzoïque dans les conditions de la réaction disponibles. Ils ont montré également que le catalyseur M-15Cr-ZrPO avec une teneur en chrome de 15 % présente une excellente performance catalytique pour l'oxydation de différents substrats en raison de leurs excellentes propriétés structurales et des espèces d'oxyde de chrome dispersées de manière homogène dans la charpente mésoporeuse.

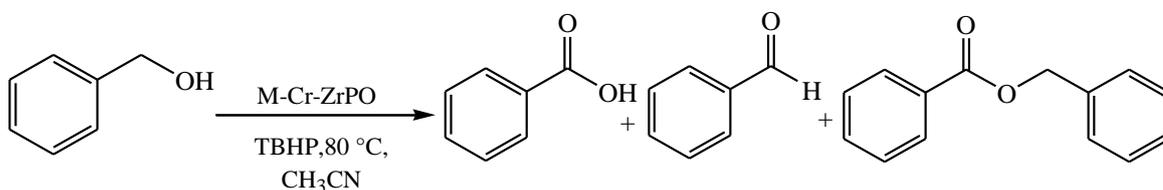


Figure 1. 20 : Oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide par le composite mésoporeux M-Cr-ZrPO en présence de TBHP

En outre, des silices mésoporeuses incorporées au titane telles que Ti-SBA-15, Ti-MCM-41 et Ti-HMS, présentent des tailles de pores plus grandes et des surfaces spécifiques plus élevées, ce qui facilite l'interaction entre la molécule et les centres actifs, offrent ainsi une alternative pour l'oxydation de substrats plus grands [108]. De nombreux groupes de recherche se sont concentrés sur le développement de ce type de matériaux, mais très peu de travaux se sont intéressés à leurs applications dans la réaction d'oxydation des alcools.

Une série de catalyseurs mésostructurés du type SBA-15 dopés aux différentes teneurs en titane ont été synthétisés par Tamizhdurai et al. [109]. Ces catalyseurs sont évalués dans l'oxydation sélective de l'alcool benzylique par le peroxyde TBHP en présence de l'acétonitrile. Une conversion remarquable (85 %) et une sélectivité en benzaldéhyde de 98 % ont été obtenues en présence du catalyseur de Ti-SBA-15 (30 %). D'autres travaux ont montré que la conversion la plus élevée de l'alcool benzylique (62 %) avec une très bonne sélectivité en benzaldéhyde (96 %) est obtenue sur la SBA-15 incorporé au titane avec un rapport molaire de Si/Ti = 10 à 60 °C pendant 2 h [86].

L'introduction de titane dans les matériaux mésoporeux de type MCM-41 présente un grand intérêt dans les réactions d'oxydation de molécules volumineuses qui ne peuvent

pas diffuser dans les pores des matériaux microporeux comme Ti-silicalite et Ti- $\beta$ -zéolithe [110]. À cause du potentiel très élevé, d'une taille de pores plus grande et une excellente capacité d'adsorption, l'application du Ti-MCM-41 a été largement discutée dans de nombreux domaines, tels que l'époxydation [111], l'hydroxylation [112], l'oxydation sélective [113], la photocatalyse [114], etc.

Wroblewska et al. [115] ont étudié l'influence de la teneur en titane dans le catalyseur du type Ti-MCM-41 sur le déroulement du processus d'isomérisation de  $\alpha$ -pinène. Ils ont montré que l'augmentation de la teneur en titane augmente significativement l'activité du catalyseur Ti-MCM-41 dans ce processus. En effet, le catalyseur le plus actif est celui de teneur de 12,09 % en poids (Si/Ti = 10) et que la conversion de  $\alpha$ -pinène peut atteindre 100 % pendant 6 h à 160 °C avec une sélectivité relativement élevée. Ces auteurs ont montré également qu'une augmentation significative du temps de réaction conduit à des réactions subséquentes dans lesquelles les terpènes monocycliques sont transformés en p-cymène.

L'activité catalytique de TiO<sub>2</sub>/MCM-41 dans la production de l'oxime cyclohexanone par l'oxydation sans solvant de la cyclohexylamine en présence de l'oxygène moléculaire en phase liquide a été évaluée par Liu et al. [116]. Ils ont montré que le TiO<sub>2</sub>/MCM-41 est un catalyseur efficace, stable et respectueux de l'environnement dans ce processus d'oxydation.

Wang et al. [117] ont effectué la réaction d'époxydation des alcènes en présence d'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'acétonitrile comme un solvant sur les matériaux mésoporeux du types Ti-MCM-41 et Ti-MCM-48 préparés par deux procédés de synthèses (post-synthèse et synthèse directe). La meilleure activité catalytique a été obtenue par le Ti-MCM-41 préparé par post-synthèse. De même, Wróblewska a reporté également que le catalyseur Ti-MCM-41 montre une meilleure activité catalytique sur le processus d'isomérisation de  $\alpha$ -pinène que celle de Ti-SBA-15 en raison de leur morphologie [115].

Bidaoui et al. [118] ont étudié les performances catalytiques du catalyseur de type Pt/x%TiSBA-15 dans la sélectivité des alcools insaturés par hydrogénation de la fonction carbonyle sous pression d'hydrogène (7 MPa) à 70 °C. Le titane a été introduit avec différents rapports molaires (x = 2, 8, 12, 18 et 25 %) dans la matrice mésoporeuse purement silicique de SBA-15 par la méthode de co-condensation suivie par une imprégnation du platine. Les résultats montrent que ce type de catalyseur est plus actif

avec une meilleure sélectivité dans l'hydrogénation de citral que celle du catalyseur classique Pt/TiO<sub>2</sub>. En effet, lorsque la teneur en titane augmente, la formation d'agrégats de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans la surface de SBA-15 est observée, et les particules de platine sont déposées sélectivement sur la surface de ces agrégats, ce qui permet d'augmenter les performances catalytiques.

Genti et al. [119] ont synthétisé le système Fe(III)-ZSM-5 pour l'oxydation catalytique des acides carboxyliques par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et ils ont comparé son activité avec celle du catalyseur homogène Fe<sup>3+</sup> dans les mêmes conditions expérimentales. En présence de Fe(III)-ZSM-5, 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. De plus, la conversion en présence du peroxyde d'hydrogène est deux fois plus importante pour le catalyseur hétérogène que pour le catalyseur homogène. Ils ont trouvé que les catalyseurs hétérogènes avaient une bonne activité catalytique et une faible dépendance du pH de la solution par rapport au catalyseur homogène Fe<sup>3+</sup>.

Al Hayek et al. [120] ont étudié l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante en présence du fer supporté sur l'alumine et ont montré que la calcination du catalyseur stabilise le fer sur la surface. Ces auteurs proposent un mécanisme radicalaire faisant intervenir les radicaux HO·, 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). Ces entités oxydantes sont des per-composés inorganiques (figure 1.21).

La formation d'un complexe entre le fer et le peroxyde d'hydrogène résulte d'espèces métal-oxygène, plutôt de radicaux (figure 1.21). Le métal se trouve alors dans un état hyper-valent. Ces espèces semblent être présentes et responsables de l'oxydation des composés organiques (oxydation sélective) à pH neutre.

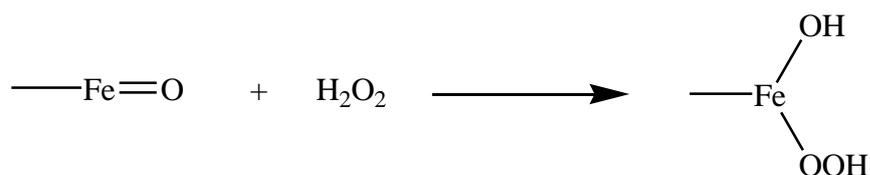


Figure 1. 21 : La formation d'un complexe hydroperoxo du fer en contact avec le peroxyde d'hydrogène

En effet, certains oxydes métalliques ( $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , ...) mise en présence de  $H_2O_2$  conduisent à la formation de différents per-composés inorganiques dont la structure dépendra de la nature du métal et des conditions de la réaction (figure 1.22).

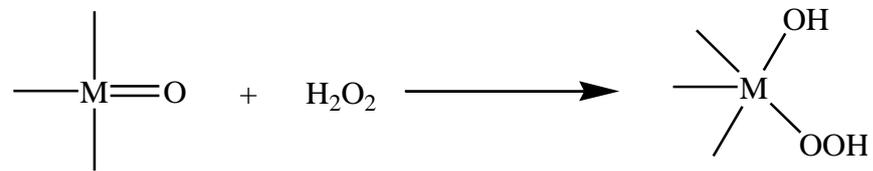


Figure 1. 22 : oxydes métalliques mis en contact avec le peroxyde d'hydrogène

## CHAPITRE 2

### MATERIELS ET METHODES

Les matériaux mésoporeux organisés ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches dans divers domaines d'application, d'où leur intérêt se justifie par leurs propriétés texturales et structurales très particulières telles qu'une surface spécifique très élevée, un arrangement régulier des canaux ainsi qu'une taille des pores modulables. Ces avantages conduits à des activités catalytiques élevées grâce à une dispersion accrue des sites actifs, des capacités d'adsorption importantes et des meilleures sélectivités.

Nous présentons dans ce chapitre, en premier lieu les protocoles expérimentaux utilisés pour la synthèse des matériaux (catalyseurs et adsorbants) et leur application envisagée. Les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont la spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF), Diffraction des Rayons X, analyse par Fluorescence de Rayons X, Microscopie Electronique à Balayage (MEB/EDX), Adsorption/Désorption de gaz (BET), spectroscopie Raman, analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD), et spectrophotomètre UV-visible. Ces caractérisations permettent de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux, qui sont utilisés pour de multiples applications.

#### 2.1. Protocole de synthèse des catalyseurs

##### 2.1.1. Protocole de synthèse des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41

Le matériau mésoporeux purement silicique du type MCM-41 a été préparé selon le protocole décrit par Kumar et ses collaborateurs [121]. Une quantité de 2,4 g de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) est dissoute dans 120 g d'eau distillée. Un volume de 8 ml d'ammoniaque (30 % en masse) est ajouté à la solution de surfactant. Après 15 minutes, on ajoute gouttes à gouttes 10 ml d'une source de silicium (tétraéthyle orthosilicate, TEOS). Le mélange obtenu est laissé sous agitation à température ambiante. Après 2 heures, le gel obtenu est placé dans un autoclave en téflon à 100 °C pendant 72 heures. La suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée et séché à 80 °C pendant une nuit. Le solide obtenu subit une calcination à 550 °C avec une montée de température

de 1 °C/min pendant 6 heures, afin de stabiliser la structure et s'assurer que tout le surfactant a bien été éliminé.

Les matériaux mésoporeux du type Al-MCM-41 avec différents rapports molaires Si/Al (5, 10, 20 et 40) sont préparés par la méthode de synthèse directe. Une source de silicium (TEOS) et une source d'aluminium (isopropoxyde d'aluminium,  $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ) ont été ajoutées dans le mélange de CTAB et de l'ammoniaque. Après 2 heures, le gel obtenu est placé dans un autoclave en téflon, à 100 °C pendant 72 heures. La suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée et séché à 80 °C. Les solides obtenus sont calcinés sous air à 550 °C pendant 6 heures avec une montée de température de 1 °C/min afin d'éliminer le surfactant. Les étapes de préparation de matériau mésoporeux du type MCM-41 sont regroupées dans la figure suivante :

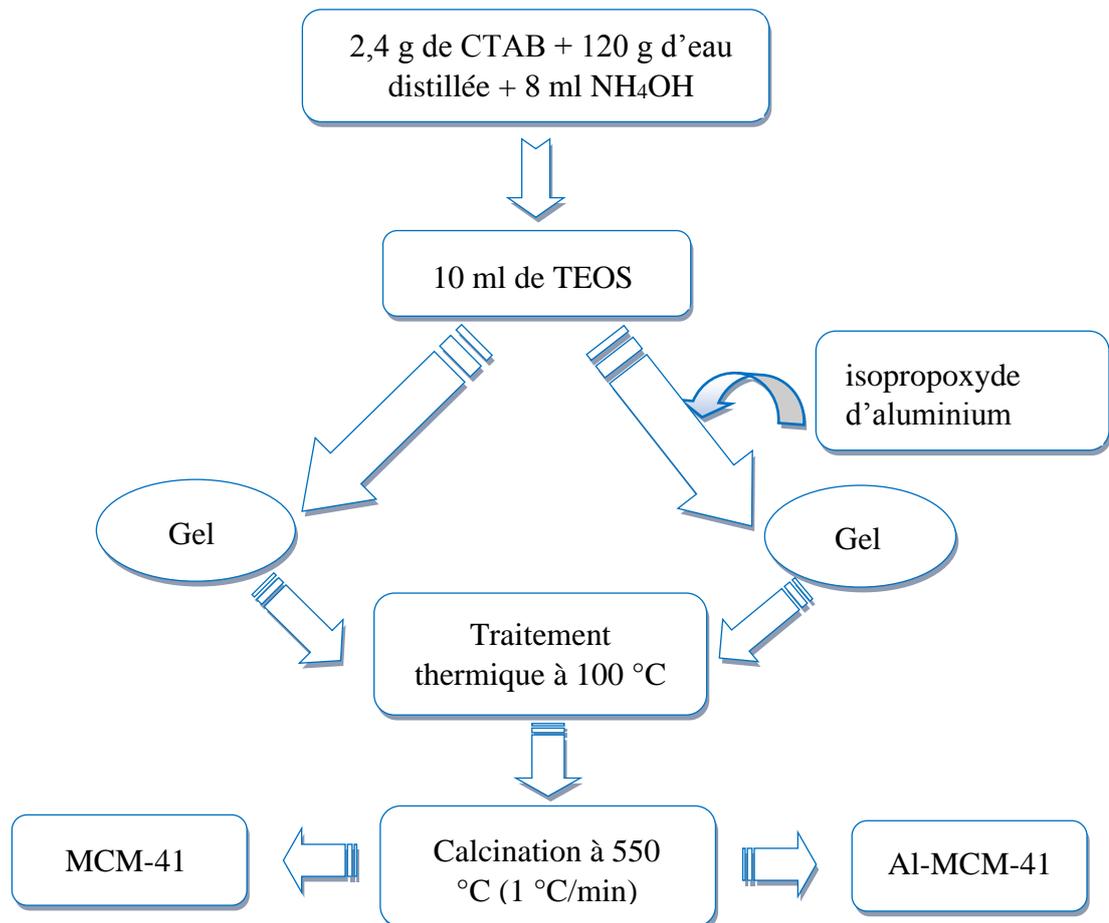


Figure 2. 1 : Organigramme de préparation de matériau mésoporeux du type MCM-41

### 2.1.2. Synthèse de silice mésoporeuse SBA-15

Les solides mésoporeux de type SBA-15 ont été préparés à partir du protocole décrit par Mourad BIDAOUÏ [118]. Une quantité de 5,0 g de P123 est dissoute dans un mélange de 115 ml d'eau ultra-pure et de 3,5 ml de HCl (32 %) sous agitation à 40 °C. Lorsque tout le surfactant est dissout (après environ 3 heures), 13 g de TEOS sont ajoutés à ce mélange. La solution est maintenue à 40 °C sous agitation constante pendant 24 heures. Le mélange obtenu est placé dans un autoclave en téflon à 100 °C pendant 24 heures. La suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée et séché. La calcination est réalisée sous air dans un four à mouffles à 550 °C avec une montée de température de 1 °C/min pendant 6 heures afin d'éliminer le surfactant.

### 2.1.3. Préparation du catalyseur à base de titane par synthèse directe

Dans cette partie, nous avons choisi le précurseur d'isopropoxyde de titane (IV) avec deux rapports molaires différents (Si/Ti = 20, 60).

Une quantité de 2,4 g de bromure de cétyltriméthylammonium est dissoute dans 120 g d'eau distillée. Un volume de 8 ml d'ammoniaque (30 % en masse) est ajouté à ce mélange. Après l'agitation pendant 15 min, on ajoute gouttes à gouttes 10 ml d'une source de silicium (TEOS) et une source de titane (isopropoxyde de titane (IV)) avec des rapports molaires différents (Si/Ti = 20, 60). Le mélange obtenu est laissé sous agitation, pendant 2 heures à température ambiante. Le gel obtenu est placé dans un autoclave en téflon à 100 °C pendant 72 heures. La suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée et séché à 80 °C pendant une nuit. La poudre blanche obtenue est calcinée sous air à 550 °C pendant 6 heures avec une montée de température de 1 °C/min afin d'éliminée le surfactant.

### 2.1.4. Préparation du catalyseur à base de chrome ou fer par synthèse directe

Les matériaux mésoporeux de type M-Al-MCM-41 (M = Cr ou Fe) avec les rapports Si/M = 16 et Si/Al = 20, sont préparés par l'introduction directe du métal dans la matrice du matériau mésoporeux du type Al-MCM-41. Dans cette partie de notre travail, nous avons choisi quatre précurseurs :

- ✓ Nitrate de fer (III) nonahydraté ( $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).
- ✓ Nitrate de chrome (III) nonahydraté ( $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

- ✓ Complexe citrate de fer (III) hydraté ( $C_6H_5FeO_7 \cdot xH_2O$ ).
- ✓ Complexe acétylacétonate de chrome (III) ( $Cr(C_5H_7O_2)_3$  ou  $Cr(acac)_3$ ).

Nos échantillons sont préparés selon un mode opératoire simple qui consiste à mettre le surfactant cationique 2,4 g de CTAB dans 120 ml d'eau distillée sous agitation vigoureuse jusqu'à la dissolution totale du tensioactif. Après on ajoute le précurseur de chrome ou fer sous agitation et au bout de 30 minutes, on ajoute la base hydroxyde d'ammonium. Après 15 minutes, une source de silicium (TEOS) et une source d'aluminium (tri-isopropoxyde d'aluminium) sont ajoutés à ce mélange. Le gel obtenu est placé dans un autoclave en téflon, à 100 °C pendant 72 heures. La suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée et séché à 80 °C.

Dans le cas d'addition du chrome, la calcination est réalisée à 250 °C avec une montée de température de 1 °C/mn pendant 6 h. Cette température de calcination a été choisie inférieure à la température usuelle de calcination du matériau Al-MCM-41 (550 °C) pour éviter la formation du Cr (VI). Les matériaux résultants sont de couleur verte due à la présence de chrome (III) en coordination octaédrique. Dans le cas du catalyseur à base de fer, la température de calcination est choisie à 450 °C, afin d'éviter l'extraction du fer de la charpente, qui à haute température, peut passer à une coordination octaédrique et sortir de la structure de MCM-41 [122, 123].

#### 2.1.5. Préparation des catalyseurs par imprégnation

La méthode d'imprégnation présente un avantage très important de la simplicité lors de la synthèse, elle a été couramment utilisée dans la synthèse des catalyseurs hétérogènes. Vu sa préparation facile, même des préparations à grande échelle, le choix de l'imprégnation humide est promoteur. En effet, une distribution très homogène de l'espèce active sur le support est généralement obtenue.

Dans ce travail, le catalyseur à base de titane a été préparé par la méthode d'imprégnation humide. Une quantité de 5 % d'isopropoxyde de titane (IV) est dissoute dans 40 ml de méthanol. Ensuite ce mélange est versé dans un ballon contenant 1g de notre support calciné (MCM-41, Al-MCM-41 ou SBA-15). Le ballon est placé dans un rotavapeur à 30 °C pendant 2 h (120 Tour/min) afin d'avoir une répartition homogène de la phase active. Après l'évaporation du solvant, la poudre est séchée à 80 °C pendant une

nuit. L'opération est terminée par une calcination à 450 °C pendant 4 h, avec une montée de température de 1 °C/min.

Le catalyseur à base du chrome ou fer a été préparé par la méthode d'imprégnation humide. La préparation consiste à dissoudre une quantité de 5 % de nitrate de chrome ou fer dans 40 ml de méthanol. La solution obtenue est mise en contact avec 1 g de support Al-MCM-41 (Si/Al = 20) dans un ballon de rotavapeur à 30 °C pendant 2 h (120 Tour/min) afin d'avoir une répartition homogène de la phase active. Après l'évaporation du solvant, la poudre obtenue a été séchée à 80 °C pendant une nuit. Le solide obtenu subit une calcination à 250 °C pour le catalyseur à base du chrome et à 450 °C pour le catalyseur à base du fer avec une montée de température de 1 °C/min, suivi d'un palier de 4 heures à la température finale. Les étapes de préparation des catalyseurs sont regroupées dans la figure suivante :

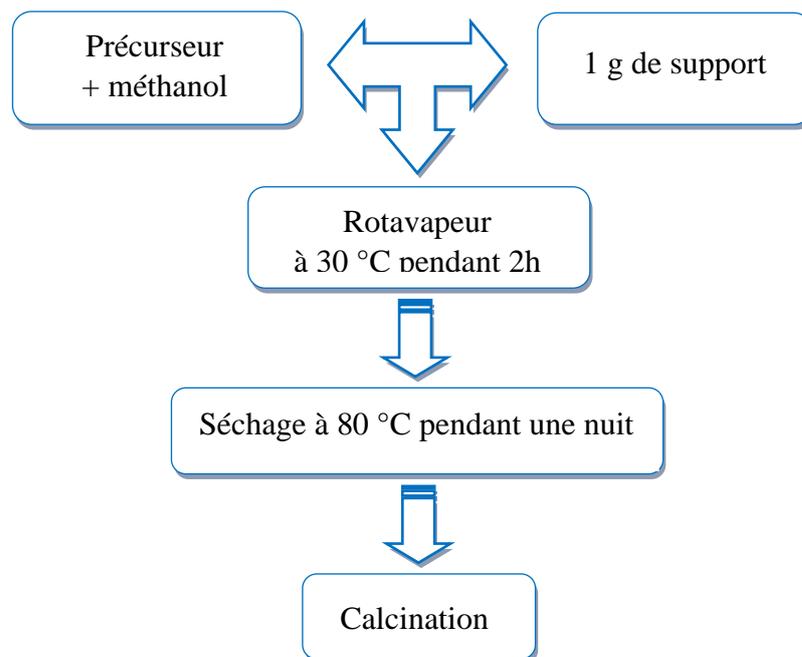


Figure 2. 2 : Organigramme de préparation des catalyseurs par imprégnation humide

## 2.2. Protocole expérimental des tests catalytiques

Dans ce travail, la réaction d'oxydation d'alcool est réalisée dans un réacteur en verre pyrex de 250 ml sous pression atmosphérique à 30 °C. Dans ce travail, nous avons choisi un alcool primaire (hexanol-1) et un alcool secondaire (1-phényl-1-propanol).

Une quantité de catalyseur équivalente à 1/20 de l'alcool est mise dans le réacteur en verre pyrex, à un volume équivalent de 2,4 mmol d'alcool. Ce mélange est mis à 30 °C,

sous agitation magnétique continue et subit un barbotage pendant 30 à 40 min (période d'homogénéisation), sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique. Ensuite, 9,6 mmol du peroxyde d'hydrogène (30 % en poids) avec un rapport molaire de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Alcool} = 4$ , a été ajoutée au mélange précédent suivi par un ajout de 5 ml du solvant dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Le mélange réactionnel est maintenu à température de 30 °C sous une atmosphère inerte pendant 8 h. Les produits obtenus ainsi que les réactifs restants sont analysés par un chromatographe en phase gaz (SHIMADZU GC/FID), équipé d'une colonne capillaire OV 17 (longueur 30 m, diamètre 0,25 mm, épaisseur du film 0,25  $\mu\text{m}$ , détecteur FID). Le dispositif réactionnel utilisé pour effectuer les tests catalytiques de cette réaction est schématisé sur la figure 2.3.

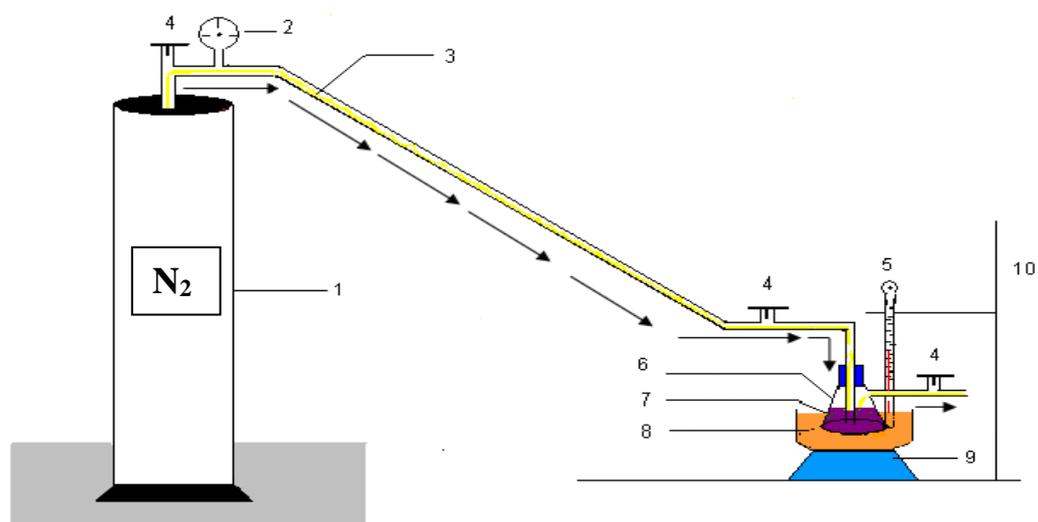


Figure 2. 3 : Schéma du dispositif réactionnel utilisé pour les tests catalytiques de l'oxydation des alcools

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

## 2.3. Technique de caractérisation des catalyseurs

### 2.3.1. Analyse par diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique qui nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à faire diffracter un faisceau monochromatique de rayons X par un grand nombre de cristaux d'orientations aléatoires. Parmi ceux-ci, il s'en trouvera toujours un nombre suffisant pour lesquels la famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident un angle  $\theta$  défini par la relation de Bragg et ces plans se comporteront alors comme des miroirs vis-à-vis des rayons X.

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident. A l'aide de la loi de Bragg, les distances de répétition au sein du réseau peuvent être ainsi déterminées :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. 2.3}$$

où  $\theta$  est l'angle d'incidence,  $d_{hkl}$  (Å) : la distance inter réticulaire d'un faisceau,  $n$  l'ordre de la diffraction (un nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident.

La technique de diffraction des rayons X est utilisée sur la matière cristalline afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Dans le cas des silices mésoporeuses organisées, l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique ce qui permet d'observer des signaux aux petits angles et donc de déterminer le paramètre de maille  $a_0$  (figure 2.4). Au cours de ce travail, les échantillons ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (BRUKER axs) en utilisant le rayonnement de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$  Å) sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

Les diffractogramme de rayon X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Dans le cas d'une maille hexagonale bidimensionnelle (figure 2.4), les distances réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille  $a_0$  selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Le paramètre de maille  $a_0$  pour un système hexagonal est calculé par la relation suivante :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Notons que le paramètre de maille ( $a_0$ ) correspond à la somme du diamètre du pore et l'épaisseur des parois ( $e$ ) entre deux pores. A fin d'obtenir ces paramètres séparément, il faut combiner ces résultats avec ceux fournis par une isotherme d'adsorption et désorption d'azote.

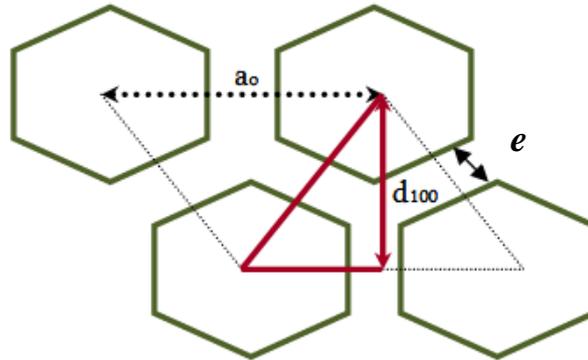


Figure 2. 4 : Présentation de la maille hexagonale des pores

$d_{100}$  : Distance inter-réticulaire ;  $a_0$  : Paramètre de maille ;  $e$  : Epaisseur des parois.

### 2.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est une technique rapide et non destructrice qui permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques dans une solution ou un solide (poudre, filme) donné et par transformation de Fourier ces informations vont générer des bandes d'absorption. La spectroscopie Infrarouge permet donc d'analyser les différentes fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon. Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Les caractérisations au long de ce travail sont effectuées sur des pastilles solides. Celles-ci sont constituées de 5 % d'échantillon dispersé dans le KBr sec, ce qui permet d'une part d'obtention de pastilles solides et d'autre part évite la saturation due à une concentration trop élevée du matériau à analyser. Les spectres IR-TF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre JASCO FT/IR-4100 avec une résolution spectrale fixée à  $4 \text{ cm}^{-1}$  sur une gamme spectrale de longueur d'onde de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.3. Analyse par fluorescence de Rayons X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder l'échantillon à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux, les métaux, les huiles... Dans le cadre de ce travail, on a utilisé cette technique pour déterminer la composition chimique des matériaux mésoporeux synthétisés. Cette analyse a été effectuée à l'aide de l'appareil de type X-Ray PANALYTICAL-EPSILON3-XL.

### 2.3.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB/EDX)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur le faisceau d'électrons qui vient balayer la surface et interagir avec l'échantillon. Des interactions se produisent entre les électrons incidents et les atomes de la cible, engendrant des émissions secondaires. En utilisant des détecteurs appropriés, il est alors possible de faire des images de la surface (électrons secondaires pour des images topographiques ou électrons rétrodiffusés pour des images de composition).

La micrographie des différents échantillons ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage de marque FEI type Quanta 650 couplée par EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) modèle BRUKER muni d'un analyseur XFlash 6/10 (figure 2.5). Ce microscope offre une observation haute résolution dans des conditions dites environnementales avec une pression de gaz dans la chambre pouvant aller jusqu'à 26 mbar. Ceci donne l'avantage de pouvoir observer des échantillons sans aucune préparation.

Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacé ligne par ligne de façon à balayer la zone à analyser, il est porté à un potentiel de 15 kV, la distance entre le faisceau incident et l'échantillon est de 10 mm.



Figure 2. 5 : Appareil de Microscope Electronique à Balayage (MEB/EDX)

### 2.3.5. Mesure de surface spécifique (B.E.T)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des matériaux. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette méthode nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 et 300 °C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. Les surfaces spécifiques de nos solides préparés sont mesurées à l'aide d'un appareil de type Quantachrome Nova 1000e.

Nous avons choisi des conditions de dégazage relativement douces pour éviter la déshydroxylation des silanols présents au sein du matériau. Par la suite, la cellule de

mesure est placée dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide. Cela permet de maintenir l'échantillon à -196 °C tout au long de la mesure, de température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide. Une isotherme d'adsorption/désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP) en fonction de la pression relative d'azote ( $P/P_0$ ).

L'exploitation des isothermes à l'aide d'algorithmes mathématiques permet d'accéder aux valeurs de surface spécifique, de volume poreux et diamètre de pore caractérisant le matériau. La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode dite BET (Brunauer- Emmet-Teller) [124]. Celle-ci est généralement applicable pour des pressions relatives ( $P/P_0$ ) comprises entre 0,03 et 0,5 domaine de pression correspondant à la monocouche d'azote et des couches supplémentaires. Ce calcul repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie.
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables
- Il existe un équilibre entre l'adsorption et la désorption : la vitesse d'évaporation dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche précédente.
- La chaleur d'adsorption dans les différentes couches est égale à l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbat, sauf pour la première couche où elle est supérieure.
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes.

Lorsque toutes ces hypothèses de calcul sont respectées, le calcul de la surface spécifique des échantillons peut être réalisé au moyen de l'équation BET :

$$\frac{P/P_0}{v(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} C_{\text{BET}}} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq.2.6}$$

où  $V$  : le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre  $P$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP)

$V_{\text{mono}}$  : le volume d'azote adsorbé sur le solide formant la monocouche ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP)

$P_0$  : la pression de saturation de la vapeur d'azote concernée

$C_{\text{BET}}$  : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau ( $E_1$ ) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote ( $E_L$ ).

De fortes interactions adsorbant-adsorbé sont caractérisées par une grande valeur de la constante  $C_{BET}$ .

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Eq.2.7}$$

La valeur de  $V_{mono}$  peut être alors déduite ainsi que la surface spécifique du matériau, généralement appelée  $S_{BET}$ , s'exprime selon l'équation 2.8 :

$$S_{BET} = nN\sigma = \frac{V_{mono}N\sigma}{V_{STP}} = 4,35 \times V_{mono} \quad \text{Eq.2.8}$$

où  $S_{BET}$  : la surface spécifique du matériau ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )

$n$  : le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à  $V_{mono}/V_{STP}$  ( $V_{STP} = 22,4 \text{ l.mol}^{-1}$ ).

$N$  : le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

$\sigma$  : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ).

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume adsorbé dans les pores à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{poreux} = \frac{\rho_{gaz} \times V}{\rho_{liquide}} = 1,547 \times 10^{-3} \times V \quad \text{Pour } P/P_0 > 0,95 \quad \text{Eq.2.9}$$

où  $V_{poreux}$  : le volume d'azote en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ .

$\rho_{gaz}$  : la masse volumique de l'azote à l'état gazeux ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$\rho_{liquide}$  : la masse volumique de l'azote à l'état liquide ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$V$  : le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau, à la pression d'équilibre  $P$  ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  STP).

La loi de Kelvin définit la pression de condensation capillaire dans les pores pour une transition liquide-vapeur. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad \text{Eq.2.10}$$

où  $P$  : pression du gaz

$P_0$  : pression de liquéfaction du gaz à  $T_{exp}$

$\gamma$  : tension superficielle du liquide

$V_m$  : volume molaire du gaz

$r$  : rayon de courbure

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : température

Afin de caractériser le matériau d'une manière plus complète, de déterminer une distribution de taille de pore des matériaux synthétisés, la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda) a été mise en œuvre [125]. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon des pores.

### 2.3.6. Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Les deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge sont différents engendrant une activation de certaines vibrations en Raman et/ou en FTIR. La spectroscopie infrarouge agit sur les mouvements moléculaires tandis que la spectroscopie Raman agit sur la polarisabilité des molécules. En spectroscopie Raman, les nuages électroniques de la molécule vont se déformer sous l'effet d'un champ électrique apporté par le laser en créant un moment dipolaire induit dépendant du champ électrique appliqué, de la nature du nuage déformé et donc de l'espèce impactée. Cette technique spectroscopique permet une caractérisation de l'ordre structural (à courte, moyenne ou grande distance), du type de liaison d'un composé et de la structure cristalline. Les matériaux mésoporeux synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie Raman à l'aide d'un spectromètre LabRAM HR Evolution RAMAN SPECTROMETER (HORIBA Scientific, JOBIN YVON Technology), équipé d'un détecteur de rayonnement CCD (*Charge Coupled Device*) et muni d'un microscope Olympus BX41 (figure 2.6). Les analyses sont effectuées à température ambiante, la gamme spectrale utilisée lors de l'acquisition est :  $100\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  avec un temps d'exposition de 120 secondes et 3 accumulations. Les analyses par spectroscopie Raman ont été faites à l'aide de deux sources d'excitation de laser : UV (325 nm) et visible IR (633 nm).

- ✚ L'analyse par spectroscopie UV Raman de longueur d'onde d'excitation 325 nm se fait par un réseau de 2400 traits/mm, un filtre à 100 % sert à éliminer la raie Rayleigh et un détecteur CCD refroidi par effet Peltier récolte le signal. La source d'excitation est un laser He-Cd (325 nm) de puissance environ 32 mW.
- ✚ L'analyse par spectroscopie visible IR Raman de longueur d'onde d'excitation 633 nm est fournie par un laser hélium-néon (He-Ne). Cette analyse se fait par un réseau 600 traits/mm contenant un filtre à 10 % avec une puissance environ 17 mW.



Figure 2. 6 : Appareil de spectroscopie Raman modèle HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution

### 2.3.7. Analyse par thermogravimétrie et différentielle ATG-ATD

L'analyse thermogravimétrique ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon subissant une montée en température dans une atmosphère contrôlée. C'est une technique adéquate qui permet de déterminer le nombre de moles d'eau contenus dans le solide étudié. Cependant, une courbe de perte de masse peut être dérivée pour mieux différencier les différentes étapes de décomposition. Les pertes des molécules d'eau physisorbée correspondent à des phénomènes endothermiques, alors qu'un changement de structure cristallographique s'accompagne d'un phénomène exothermique [126].

L'analyse thermique différentielle ATD consiste à enregistrer la différence de température,  $\Delta T$ , entre l'échantillon à étudier et une référence, tous deux soumis au même traitement thermique. Elle permet donc, en fonction de la température, de mettre en évidence les phénomènes de transformations physiques ou chimiques (exothermes et endothermes) susceptibles d'affecter l'échantillon. Ainsi, sous l'effet de la température, la désorption ou la combustion des molécules présentes dans l'échantillon (essentiellement des structurants ou surfactants organiques) donne lieu à une variation enthalpique, dépendant à la fois de la nature de l'atmosphère (air, oxygène, argon, hélium) et de la molécule éliminée.

Les analyses simultanées ATD-ATG ont été effectuées sur un appareil de type NETZSCH STA 409 PC/PG sous un débit gazeux (air) voisin de 45 ml/min avec une vitesse de chauffage habituelle de 5 °C.min<sup>-1</sup> sur une gamme de température allant de 20 à 700 °C.

### 2.3.8. Analyse par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. D'après la loi de Beer Lambert (Eq. 2.11), la densité optique DO est en fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) et de la longueur du trajet optique ( $\ell$ ).

$$DO = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \ell C \quad \text{Eq.2.11}$$

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV-visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type GENESYS 10 UV.

## CHAPITRE 3

### OXYDATION DE 1-PHENYL-1-PROPANOL

Les matériaux de silice mésoporeux ont suscité un grand intérêt en tant que support catalytique en raison de leur structure bien définie, leur stabilité thermique et leur surface spécifique plus élevée. Les propriétés catalytiques des catalyseurs dépendent de la nature de support, la nature de précurseur et la stabilité des espèces actives. Dans cette étude, nous développons des nouveaux catalyseurs hétérogènes à base de titane incorporé dans la matrice mésoporeuse purement silicique (MCM-41, SBA-15) par deux méthodes de synthèse afin d'étudier leur performance catalytique. Afin de connaître les propriétés structurales, texturales et la morphologie des matériaux mésoporeux, une caractérisation physico-chimique la plus fine possible est nécessaire, ainsi les solides obtenus sont caractérisés par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Diffraction des rayons X (DRX), Fluorescences X, analyse thermique ATG/ATD, Microscopie électronique à Balayage MEB/EDX, analyse d'adsorption-désorption d'azote (BET) et spectroscopie Raman. Enfin, les catalyseurs préparés ont été testés en phase liquide dans la réaction d'oxydation de l'alcool secondaire.

#### 3.1. Caractérisation des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41

##### 3.1.1. Caractérisation des matériaux aluminosilicate

Les propriétés physiques des matériaux mésoporeuses de type Al-MCM-41 préparés par synthèse directe avec différents rapports molaires Si/Al (5, 10, 20, 40) et calcinés à 550 °C avec une montée de température de 1 °C/min, ont été caractérisées à l'aide des techniques suivantes : la Diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

##### 3.1.1.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

Dans cette étude, les spectres infrarouges des matériaux Al-MCM-41 calcinés sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces spectres infrarouges sont représentés sur la figure 3.1.

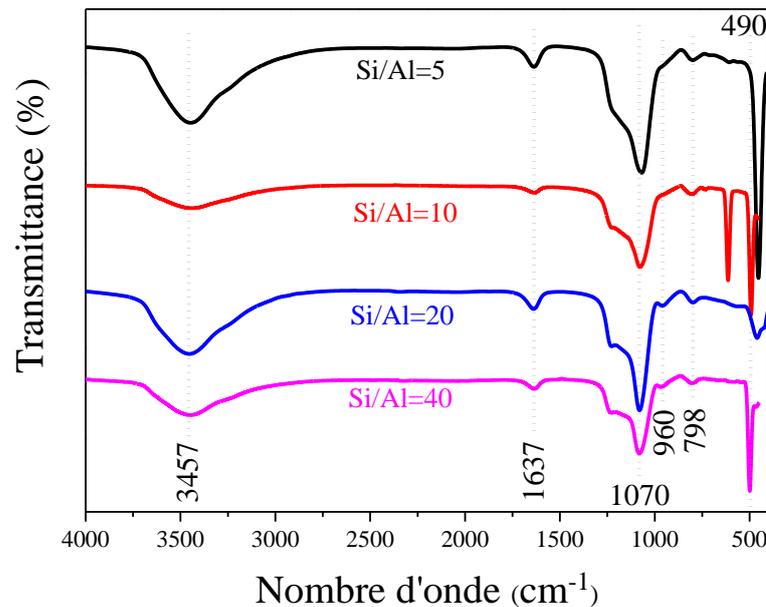


Figure 3. 1 : Spectres IR-TF des solides Al-MCM-41 avec différents rapports molaires Si/Al (5, 10, 20 et 40)

D'après la figure 3.1, on constate que les spectres des matériaux aluminosilicate préparés sont quasiment similaires. Cependant, une bande large localisée entre 3250 et 3700  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de l'élongation de la liaison -OH, de l'eau et des groupements silanols de la surface fût constatée. Une bande de vibration observée au voisinage de 1637  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la déformation hors du plan de la molécule d'eau. De plus, les spectres infrarouges de ces solides montrent une bande de vibration à 798  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'élongation symétrique du groupe Si-O-Si et une bande très intense centrée autour de 1070  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la bande d'élongation asymétrique du groupe Si-O-Si. Une bande faiblement intense a été observée à 960  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations d'élongation de Si-O-Al ou Si-OH [127].

### 3.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

Afin de vérifier la structure du matériau mésostucturé aluminosilicate Al-MCM-41 et leur caractéristique cristallographique, des analyses par Diffraction des rayons X ont été effectuées pour l'ensemble des rapports molaires Si/Al (5, 10, 20, et 40) de ce matériau. La figure 3.2 représente les diffractogrammes des rayons X aux bas angles ( $2\theta = 0,5^\circ$  à  $7^\circ$ ) des différents échantillons après calcination à 550  $^\circ\text{C}$  sous air.

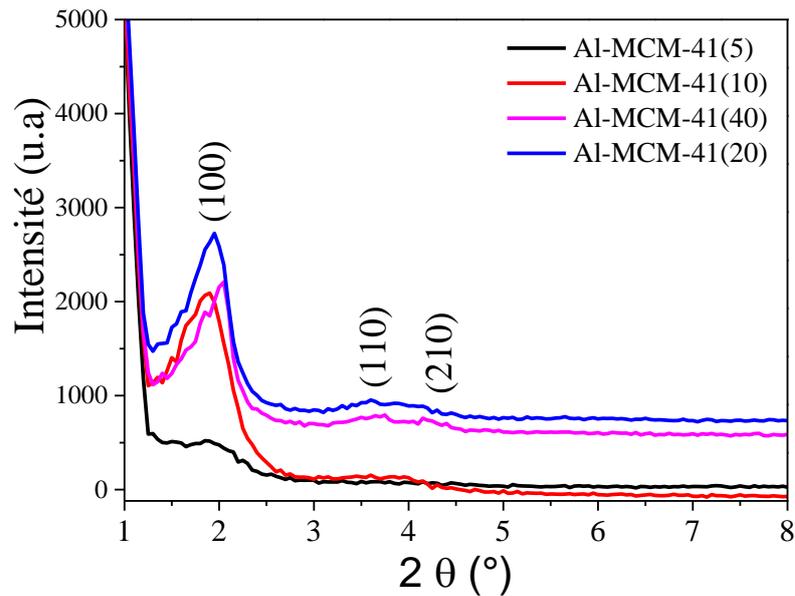


Figure 3. 2 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux mésoporeux Al-MCM-41 avec différents rapports molaires Si/Al (5, 10, 20 et 40)

Les diffractogrammes obtenus présentent trois pics, un pic étroit et très intense, et deux autres pics moins intenses. Les trois pics observés correspondent respectivement aux réflexions des plans (100), (110) et (200) caractéristiques de la structure hexagonale [84, 128]. De plus, on observe que ces pics sont d'autant plus faibles que la quantité d'aluminium introduite augmente. On observe par ailleurs, que l'augmentation de la valeur du paramètre de maille  $a$  est proportionnelle à l'augmentation de la teneur en aluminium introduite dans le matériau Al-MCM-41. Zou et al. [129] ont étudié les performances des catalyseurs Al-MCM-41 avec différents rapports molaires Si/Al dans le processus d'isomérisation de  $\alpha$ -pinène. Ils ont montré que le matériau Al-MCM-41 avec un rapport molaire de Si/Al = 20 et le catalyseur le plus actif dans le processus d'isomérisation de  $\alpha$ -pinène.

L'augmentation de la teneur en aluminium entraîne une augmentation du désordre structural et probablement entraîne une diminution de la taille des particules. En conséquence, l'insertion de l'aluminium affecte les propriétés de surface de MCM-41 de manière à augmenter l'acidité de surface et la stabilité thermique ainsi elle permet d'améliorer la réactivité de surface. On constate que le matériau Al-MCM-41 avec un rapport Si/Al = 20 présente une structure mésoporeuse bien organisée par rapport aux

autres matériaux. De ce fait, dans la suite de notre travail, nous avons choisi le support Al-MCM-41 avec un rapport molaire Si/Al = 20.

### 3.1.2. Caractérisation des matériaux mésoporeux MCM-41 et Al-MCM-41(20)

#### 3.1.2.1. Analyse par Fluorescence X

L'analyse élémentaire par Fluorescence X est quantitative et exprimée sous forme d'oxydes et en pourcentage massique. Le tableau 3.1 regroupe la teneur des éléments chimiques présents dans chaque matériau. L'examen du tableau montre que l'oxyde de silicium est le constituant majeur pour les deux matériaux (> 94 %).

Tableau 3. 1 : Analyse élémentaire en % de MCM-41 et Al-MCM-41 (20)

Echantillons	Si/Al	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Br	CuO
MCM-41	-	99,032	-	0,504	0,060	0,383	0,006	-	0,001	0,013
Al-MCM-41 (Si/Al = 20)	19,970	94,470	4,730	0,321	0,066	0,308	0,009	0,088	0,002	0,006

#### 3.1.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X aux bas angles des échantillons MCM-41 et Al-MCM-41(20), sont représentés dans la figure 3.3. Les résultats obtenus après analyse des données rapportées par la diffraction des rayons X sont regroupés dans le tableau 3.3.

Le matériau mésoporeux du type MCM-41 est typiquement caractérisé par un pic de diffraction le plus intense à  $2\theta = 1,56^\circ$  qui est dû à la réflexion (100). Trois autres pics faiblement intenses ont été observés à  $2\theta = 3,18^\circ$ ,  $3,74^\circ$ , et  $5,27^\circ$  (figure 3.3a). Ces pics peuvent être indexés aux réflexions (110), (200) et (210) respectivement, cela indique une structure 2-D hexagonale ( $P6mm$ ) bien ordonnée [84, 128].

Le diffractogramme de Al-MCM-41 (20) révèle l'existence du pic (100), qui est caractéristique de la phase hexagonale. On remarque également l'apparition de deux autres pics faiblement intenses (110) et (200) caractéristiques de la phase hexagonale (figure 3.3b), ce qui indique une bonne organisation de ce dernier. Cependant, un déplacement du pic principal (100) vers les angles plus élevés ainsi que la diminution de l'intensité de pic ont été observés. Ceci s'explique par la substitution isomorphe des espèces de silicium par

les espèces d'aluminium dans la charpente en position tétraédrique. Car la liaison Al-O (1,73 Å) est plus longue que la liaison Si-O (1,61 Å).

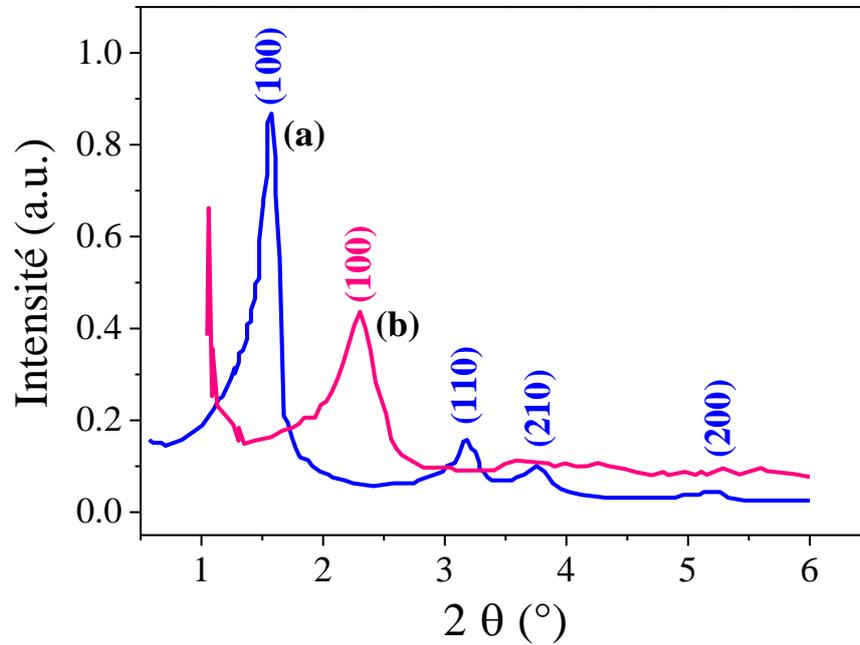


Figure 3. 3 : Diffractogrammes de rayon X aux bas angles des matériaux : MCM-41 (a) et Al-MCM-41(20) (b)

Dans le cas d'une maille hexagonale bidimensionnelle, les distances réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille  $a_0$  selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad \text{Eq.3.1}$$

À partir de la distance  $d_{100}$ , le paramètre de maille peut être calculé par la formule suivante :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq.3.2}$$

Celle-ci est ailleurs aisément vérifiable par un calcul trigonométrique sur la figure 3.4 schématisant une coupe perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques [130].

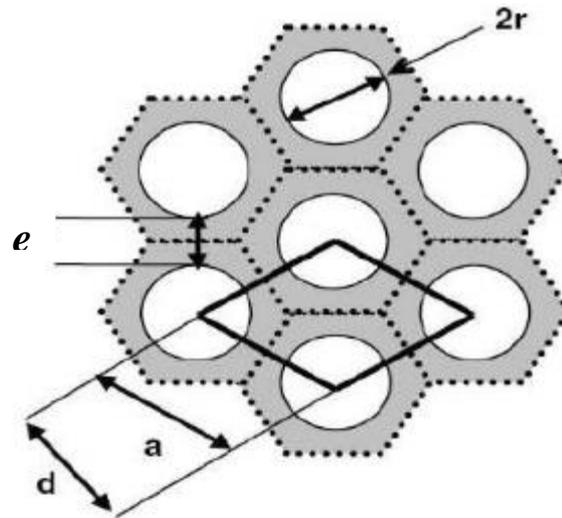


Figure 3. 4 : Relation entre la valeur  $d_{100}$  et le paramètre de maille  $a_0$

Cette figure illustre de surcroît que le paramètre de maille correspond à la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur des parois séparant deux canaux adjacents. En soustrayant la taille des pores (déterminée par adsorption-désorption d'azote) et du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois. Toutefois pour une caractérisation complète, le diamètre des pores a été évalué en utilisant des techniques d'adsorption et désorption d'azote.

La DRX aux bas angles reste la seule technique qui permet de déterminer avec précision les distances réticulaires. L'équation (3.1) permet d'assigner les réflexions présentes sur le diffractogramme ainsi que de vérifier la symétrie hexagonale. En effet, connaissant le paramètre de maille  $a_0$  calculé à partir du pic de diffraction (100) et de l'équation (3.2), il est possible de déterminer les valeurs de  $d_{110}$ ,  $d_{200}$ ,... par utilisation de l'équation (3.1) et de les confronter aux distances  $d$  expérimentales calculées à partir des angles  $2\theta$  expérimentaux. Les distances inter-réticulaires correspondant aux plans indexés (100), (110), (200) et (210) des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41 sont regroupées dans le tableau 3.2.

Tableau 3. 2 : Les distances inter-réticulaires déterminées par DRX aux bas angles pour chacun des solides

$d_{hkl}$ (nm)	$d_{100}$	$d_{110}$	$d_{200}$	$d_{210}$
MCM-41	3,5487	1,4479	1,1561	0,4986
Al-MCM-41 (20)	3,3214	1,8794	0,0987	0,0987

### 3.1.2.3. Etude d'adsorption-désorption d'azote

Afin d'évaluer les propriétés texturales, la surface spécifique et la distribution de taille des pores des adsorbants, une analyse d'adsorption-désorption d'azote a été effectuée. L'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> réalisés sur les deux solides calcinés à 550 °C (MCM-41 et Al-MCM-41) sont illustrés sur la figure 3.5 et le tableau 3.3 résume les propriétés texturales de ces échantillons.

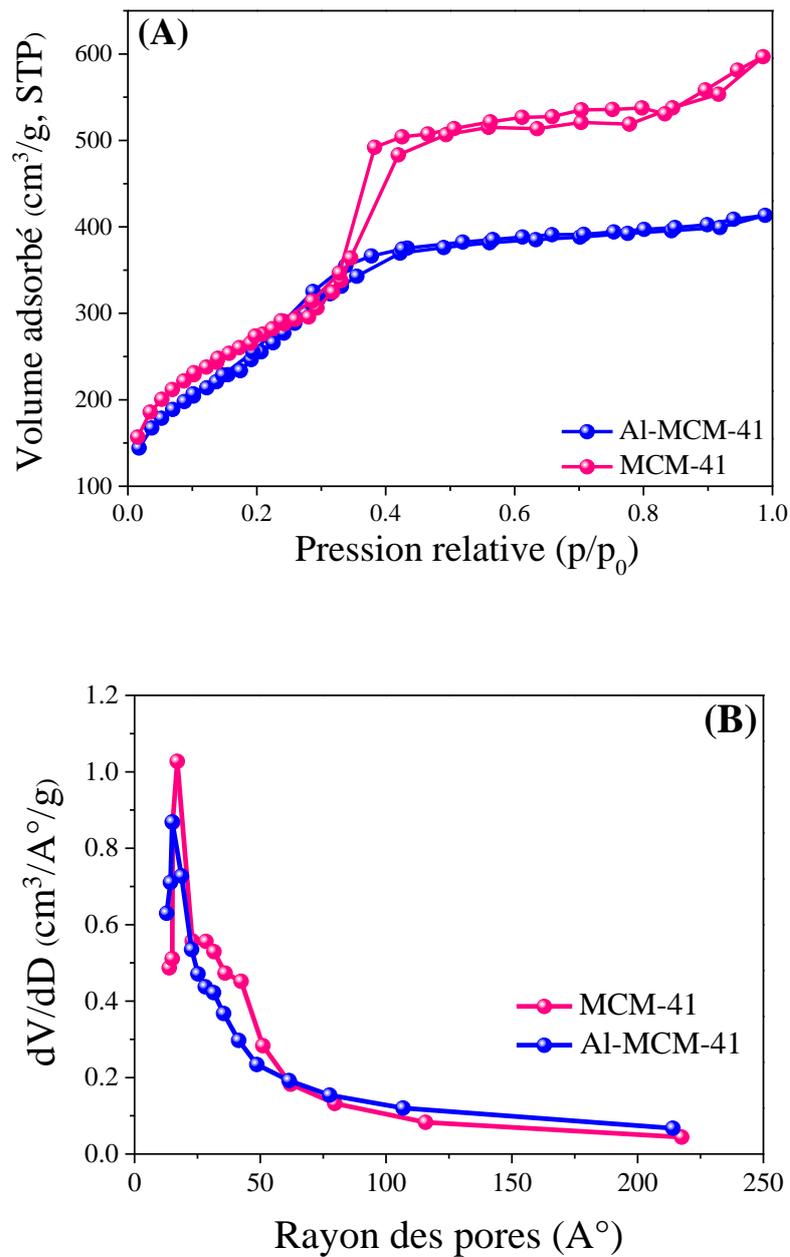


Figure 3. 5 : Évolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de taille des pores (B), pour les matériaux MCM-41 et Al-MCM-41(20)

Les isothermes obtenues sont du type IV caractéristique des solides mésoporeux selon la nomenclature IUPAC [131], avec une boucle d'hystérésis du type H4. À des basses pressions relatives ( $P/P_0 < 0,24$ ), on révèle une faible augmentation du volume adsorbé qui caractérise la formation de mono-multicouches sur les parois des pores. À des pressions relatives intermédiaires ( $0,24 < P/P_0 < 0,40$ ), on observe une augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbé qui indique la condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des mésopores. On note que les courbes d'adsorption et de désorption sont pratiquement confondues, ce qui prédit une uniformité géométrique des mésopores. Effectivement, le tracé de la distribution des pores par la méthode BJH (Figure 3.5. B) confirme la distribution homogène des pores. Elle est centrée sur un diamètre des pores entre 30-34 Å (tableau 3.3). Néanmoins, le volume poreux du matériau MCM-41 ( $0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) est supérieur à celui du matériau Al-MCM-41 ( $0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

Tableau 3. 3 : Caractéristiques structurales et texturales des deux solides mésoporeux calcinés

Echantillons	X-ray diffraction		N <sub>2</sub> adsorption			
	$d_{100}^a$ (nm)	$a_0^b$ (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_P$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$Dp^c$ (nm)	$e^d$ (nm)
MCM-41	3,549	4,098	998	0,38	3,4	0,698
Al-MCM-41(20)	3,321	3,835	969	0,35	3,0	0,835

<sup>a</sup>  $d_{100}$  : Distance inter-réticulaire de réflexion (100)

<sup>b</sup> Paramètre de maille :  $a_0 = 2 \times d_{100}/\sqrt{3}$

<sup>c</sup> Diamètre des pores ( $Dp$ )

<sup>d</sup> Épaisseur des parois :  $e = a_0 - Dp$  [132].

D'après le tableau 3.3 regroupant les caractéristiques structurales et texturales des deux solides mésoporeux calcinés à 550 °C avec une montée de température de 1 °C/min, on remarque que l'épaisseur du mur  $e$  augmente avec la teneur en Al de la charpente, car les liaisons Al-O (1,74 Å) sont plus longues que les liaisons Si-O (1,61 Å). Ce résultat prouve la substitution de Si par Al.

#### 3.1.2.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

L'étude des matériaux mésoporeux synthétisés par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques

ainsi que les bandes de vibration Si-O présentés à la surface de ces solides. Les spectres FTIR des adsorbants MCM-41 et Al-MCM-41(20) sont représentés dans la figure 3.6. Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre BRUKER ALPHA Platinum- ATR, avec une résolution spectrale fixée à  $4\text{ cm}^{-1}$  sur une gamme spectrale de longueur d'onde de  $450$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

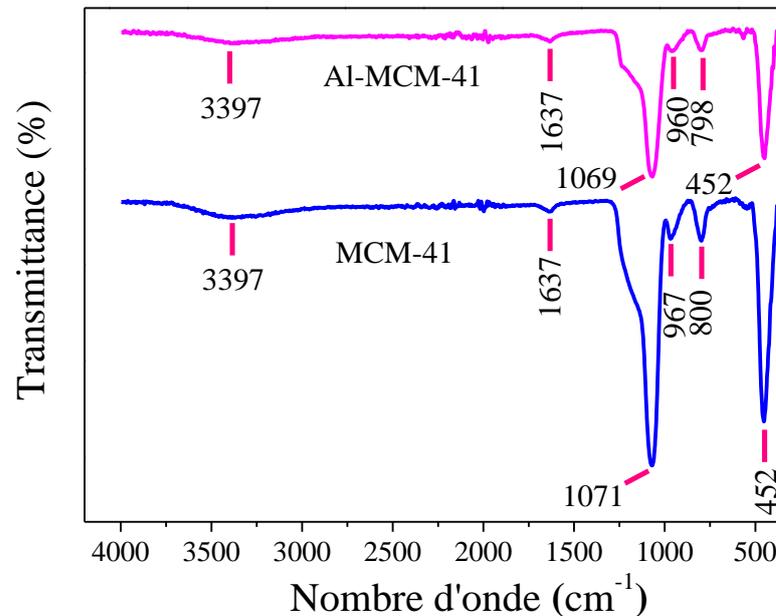


Figure 3. 6 : Spectres IR-TF des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41(20)

Le spectre FTIR du matériau Al-MCM-41 est similaire à celui du matériau MCM-41 purement silicique. Ceci indique que la structure est maintenue. Dans le spectre FTIR, on remarque :

- Une bande large centrée autour de  $3397\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'élongation de la liaison  $\text{-OH}$ , de l'eau et des groupements silanols de surface.
- Une bande de vibration au voisinage de  $1637\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la déformation hors du plan de la molécule d'eau.
- Une bande d'absorption IR-TF de forte intensité centrée à  $1071\text{ cm}^{-1}$ , due à la bande d'élongation asymétrique du groupe Si-O-Si.
- Une bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation symétrique du groupe Si-O-Si.

- Une bande faiblement intense à  $960\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations d'élongation de Si-O-Al ou Si-OH [127].
- Une bande intense à  $452\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la bande de vibration du groupe Si-O-Si [133].

Pour le matériau Al-MCM-41(20), le déplacement de la bande de vibration d'élongation asymétrique est décalé vers des nombres d'ondes inférieurs ( $1069\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à MCM-41 ( $1071\text{ cm}^{-1}$ ). Ce décalage peut être dû à la substitution isomorphe de l'atome de silicium par l'aluminium dans la charpente de MCM-41, ce qui confirme l'insertion de l'aluminium dans la charpente. L'étude réalisée par FTIR est en parfait accord avec les résultats révélés par analyse Diffraction des rayons X.

### 3.1.2.5. Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire qui permet d'identifier les modes de vibration de ces matériaux. Au cours de cette étude, la meilleure configuration pour les matériaux MCM-41 et Al-MCM-41(20) a été obtenue avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm à une gamme spectrale comprise entre 100 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . En conséquence, dans le cadre de ce travail, notre choix est basé sur la région UV Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm et les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3.7. La source monochromatique utilisée est un laser He-Cd de puissance environ 32 mW à 2400 traits/mm.

Les bandes de l'UV-Raman de MCM-41 purement silicique à : 122, 484, 605, 800, 973, 1052 et  $1600\text{ cm}^{-1}$  sont clairement observées (Figure 3.7 A). Une bande large et plus intense à  $484\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du Si-O-Si [134, 135]. Autrement, la bande moins intense environ  $800\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O-Si. Tandis que la bande Raman à  $973\text{ cm}^{-1}$  est associée au mode de vibration du groupement silanol de surface Si-OH [136]. Cette bande est décalée vers le faible nombre d'ondes environ  $961\text{ cm}^{-1}$  lors de l'incorporation de l'espèce d'aluminium dans la synthèse. Ce déplacement a été déjà observé par analyse FT-IR. Par conséquent, l'incorporation de l'aluminium dans le réseau mésoporeux est confirmée par spectroscopie Raman.

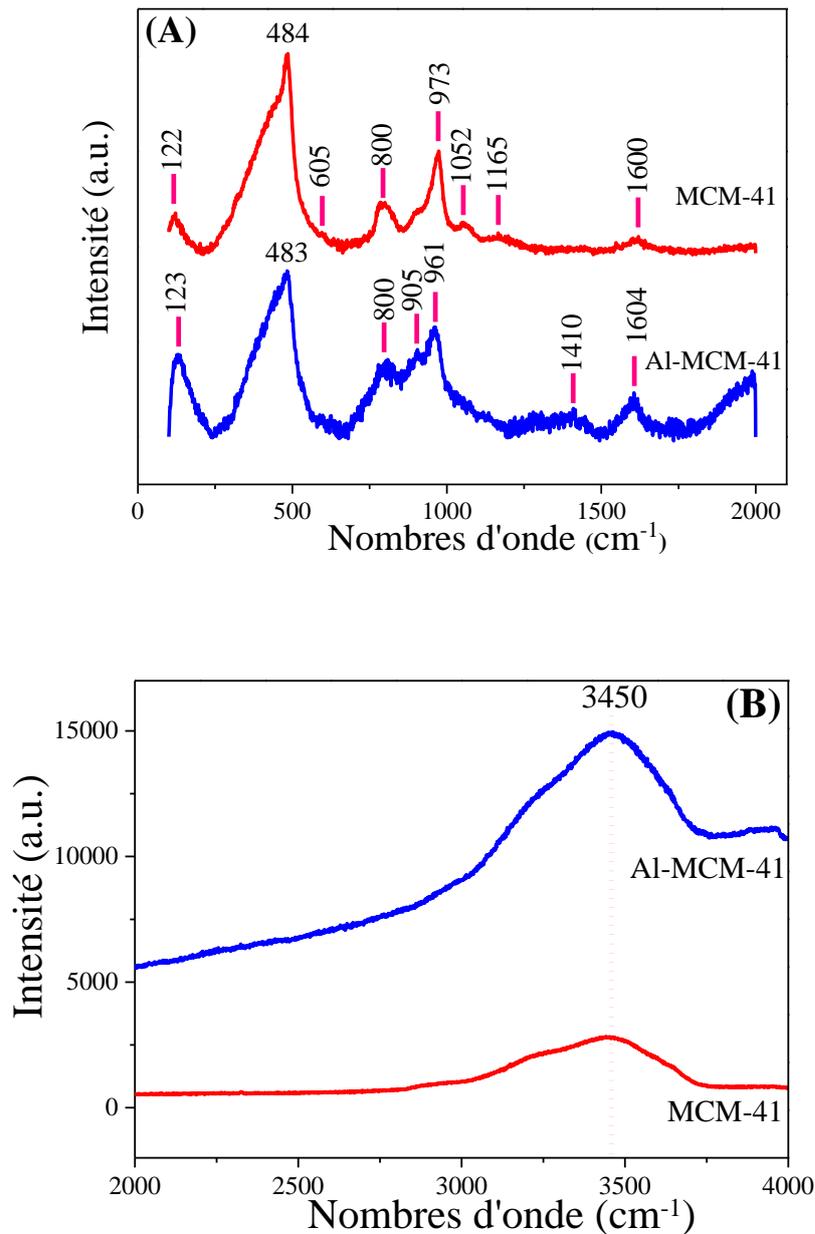


Figure 3. 7 : Spectres UV Raman de MCM-41 et Al-MCM-41(20) entre 100-2000  $\text{cm}^{-1}$  (A) et entre 2000-4000  $\text{cm}^{-1}$  (B)

Pendant ce temps, les échantillons ont été également mesurés sous une longueur d'onde d'excitation de laser de 323 nm dans une gamme spectrale comprise entre 2000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La figure 3.7 (B) montre la présence d'une large bande d'environ 3450  $\text{cm}^{-1}$ , qui peut être due aux modes de vibration de la molécule d'eau.

### 3.1.2.6. Analyses MEB/EDX

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie et de mesurer la taille des particules des différents matériaux mésoporeux utilisés. Les images de microscopie électronique à balayage obtenues sont présentées dans les figures 3.8 (A, B).

Les micrographies de nos échantillons calcinés révèlent que nos solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphériques, légèrement irréguliers se présentant sous forme d'agglomérats avec différentes tailles des particules. Dans les deux cas, les particules présentent une morphologie sphérique avec des tailles de particules comprises entre 0,4 et 0,7  $\mu\text{m}$ .

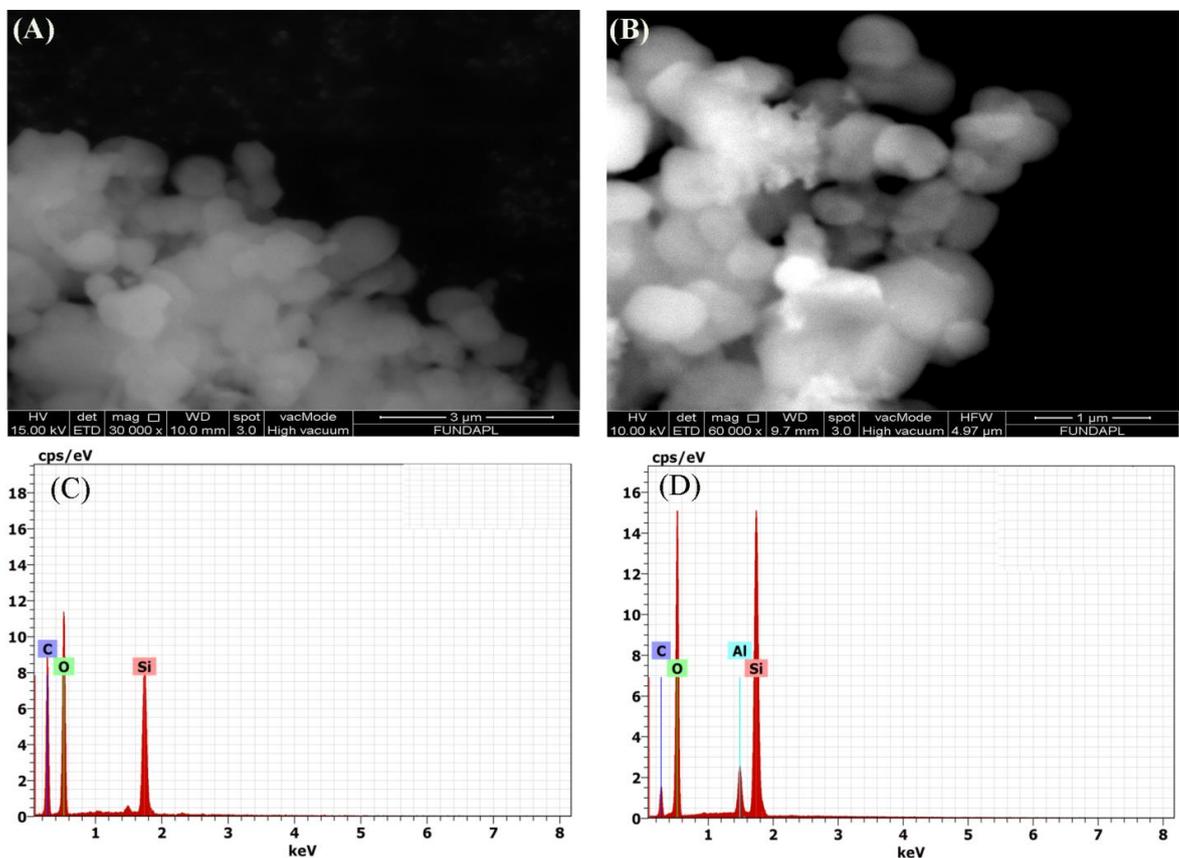


Figure 3. 8 : Clichés de microscopie électronique à balayage (A, B) et spectres EDX (C, D) de MCM-41 et Al-MCM-41(20), respectivement

Afin d'identifier les éléments contenus dans la poudre synthétisée et déterminer leurs compositions, une analyse chimique EDX a été réalisée. Les spectres EDX sont représentés dans la figure 3.8(C, D). Les pourcentages massiques et atomiques des

éléments présents sur la surface de MCM-41 et Al-MCM-41(20) sont regroupés dans les tableaux 3.4.

Sur les spectres collectés, quatre éléments sont simultanément détectables : le carbone, l'oxygène, le silicium et l'aluminium. Le signal du carbone dans le spectre est obtenu à partir du carbone utilisé au cours de la préparation comme un support de l'échantillon. Selon le tableau 3.4, nous avons constaté que la proportion de silicium et de l'oxygène est majoritaire dans la surface des matériaux. Ce qui confirme les résultats obtenus par XRF.

Tableau 3. 4 : Pourcentages massiques et atomiques des éléments obtenus par EDX

Elément	Séries	MCM-41		Al-MCM-41(20)	
		% massique	% atomique	% massique	% atomique
Si	K	20,24	11,10	39,14	26,16
Al	K	-	-	3,70	2,57
O	K	41,80	40,24	46,36	54,39
C	K	37,96	48,66	10,80	16,88
Totaux		100		100	

### 3.1.2.7. Analyse thermique ATD/ATG

La stabilité thermique des matériaux mésoporeux a été suivie par analyse thermogravimétrique ATG-ATD qui permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. Nous comparons le profil ATG-ATD (pertes/gains de masse, phénomène thermique) du solide purement silicique MCM-41, à ceux du solide aluminosilicate Al-MCM-41(20). Le chauffage de l'échantillon s'effectue sous air dans le domaine de températures 20-700 °C avec une montée de température de 5 °C min<sup>-1</sup>. Les courbes ATG/ATD obtenues sont représentées sur les figures (3.9, 3.10).

Selon la figure 3.9, trois zones de pertes de masse ont été observées durant la décomposition thermique du matériau MCM-41 [137], la première très faible en dessous de 150 °C, est attribuée à la perte de masse de l'eau physisorbée. Dans la deuxième zone, une perte de petite masse d'environ 3,58 % est comprise entre 200 et 350 °C. Elle est attribuée à la décomposition du surfactant cationique (CTAB). Tandis que la dernière perte ayant lieu pour des températures supérieures à 400 °C est correspond à la déshydroxylation des silanols (formation des siloxanes). Ceci indique que le matériau mésoporeux MCM-41

à un grand nombre de groupes silanol (Si-OH) avec des caractéristiques hydrophiles prononcées [138]. Ces groupements OH sont répartis sur la surface intérieure des canaux de MCM-41.

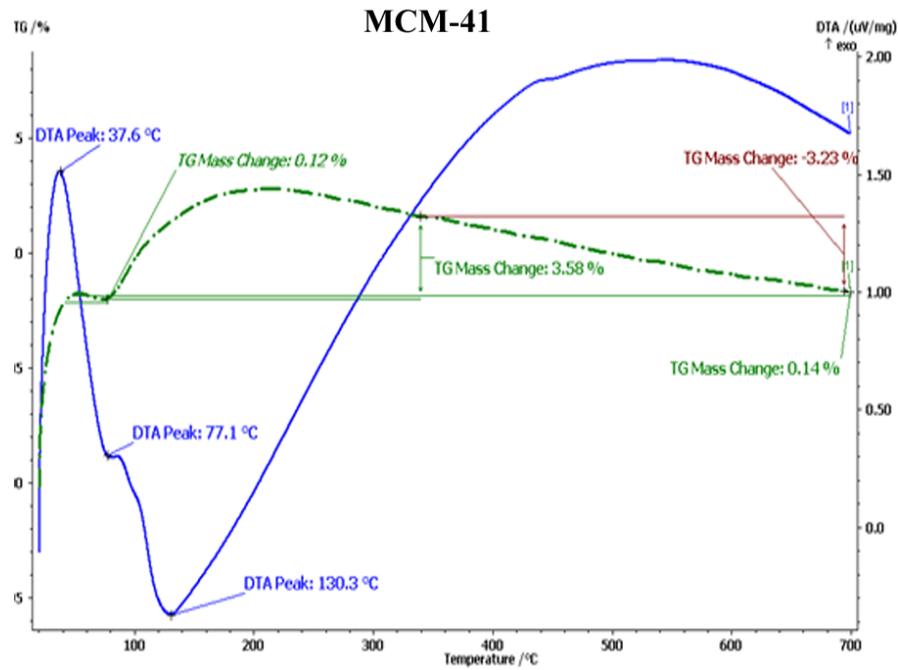


Figure 3. 9 : ATG/ATD du matériau mésoporeux purement silicique MCM-41

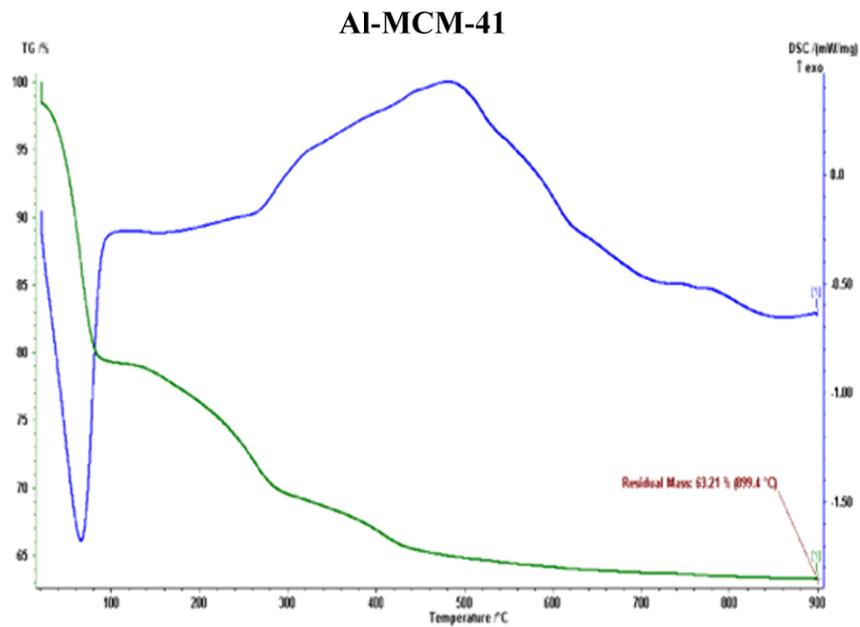


Figure 3. 10 : ATG/ATD du matériau mésoporeux aluminosilicate Al-MCM-41(20)

Pour le solide aluminosilicate Al-MCM-41(20), on remarque trois zones de perte de masse dans les courbes ATG/ATD. La première zone à basse température environ 70 °C correspond à une déshydratation du matériau (l'eau physisorbée). Une deuxième zone de température correspond à la décomposition des composés organiques (tensioactifs). La dernière perte de masse ayant lieu à température supérieure à 400 °C est correspond à la déshydroxylation des silanols (formation des siloxanes).

#### 3.1.2.8. Point de charge nulle

Le pH du point de charge nulle ou zéro ( $pH_{PZC}$ ), correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette sur la surface des adsorbants solide est zéro.  $pH_{PZC}$  est l'un des paramètres les plus importants dans le phénomène d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption.

Le pH du point de charge nulle de chacun des adsorbants (MCM-41 et Al-MCM-41(20)) a été déterminé comme suit. Dans une série de flacons en verre, chacun contenant 50 ml d'une solution de NaCl  $5.10^{-3}$  M à des pH ajustés entre 2 à 11 par addition de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH (0,1 M), on introduit 0,15 g du solide dans chaque flacon à température ambiante. Après 48 heures d'agitation, chaque échantillon est ensuite filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre nylon à 0,45 µm et une nouvelle mesure du pH a été effectuée. Le pH correspondant au point de charge nulle est déterminé à partir du tracé de l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté (figure 3.11). Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au  $pH_{PZC}$  de notre adsorbant.

La surface de l'adsorbant est neutre lorsque le pH =  $pH_{PZC}$ . Elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au  $pH_{PZC}$ , et devient positivement chargée dès que le pH est inférieur à celui du  $pH_{PZC}$ .

L'examen de ces courbes indique clairement que le  $pH_{PZC}$  du matériau Al-MCM-41 est inférieur à celui de  $pH_{PZC}$  de MCM-41 (figure 3.11). En effet, le point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) du matériau Al-MCM-41 est de 4,48 et celui de MCM-41 est de 6,38. Ce qui explique que l'introduction de l'aluminium sur le matériau mésoporeux augmente l'acidité de ce dernier (figure 3.12). Le nombre maximum de sites acides protoniques est le nombre d'Al de la charpente (tétraédrique). On considère que les deux matériaux mésoporeux (Al-MCM-41(20) et MCM-41) sont de natures acides.

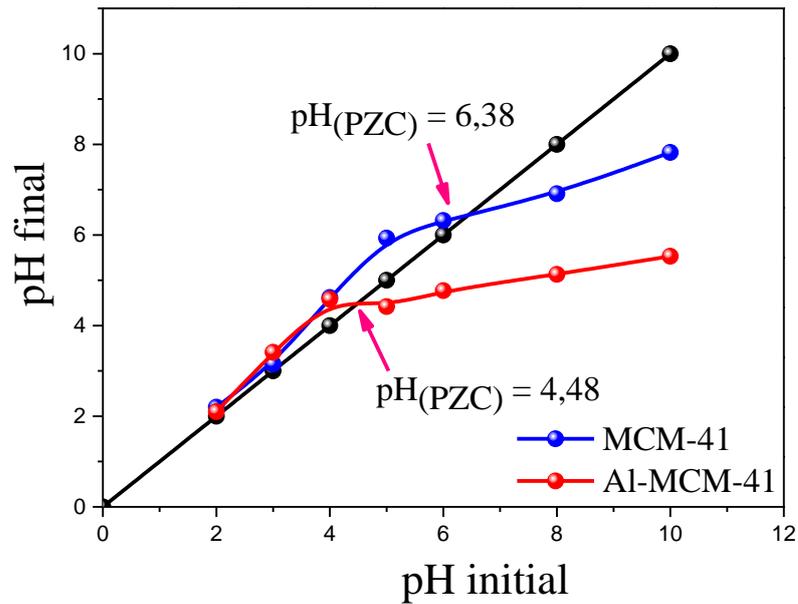


Figure 3. 11 : Détermination du point de charge nulle des solides MCM-41 et Al-MCM-41(20)

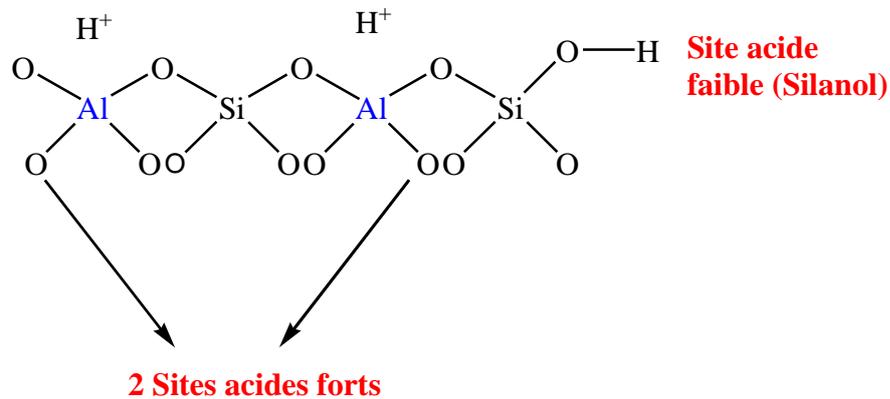


Figure 3. 12 : L'acidité protonique du matériau mésoporeux

### 3.2. Caractérisation des catalyseurs à base de titane

#### 3.2.1. Analyse par Fluorescence X

Après avoir préparé et calciné les catalyseurs du type MCM-41 incorporé au titane par la méthode d'imprégnation humide ou par synthèse directe, une analyse XRF est réalisée afin de vérifier la composition des matériaux étudiés. Le tableau 3.5 regroupe la teneur des différents éléments chimiques présents dans chaque matériau. Sa composition chimique est exprimée en pourcentage massique d'oxyde métallique.

L'examen du tableau 3.5 montre que l'oxyde de silicium est logiquement le constituant majeur pour l'ensemble des matériaux mésostructurés du types MCM-41 et SBA-15 (> 85,9 %).

Tableau 3. 5 : La composition chimique des matériaux mésostructurés incorporés au titane

Echantillons	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	Cl
Ti/SBA-15	91,148	-	8,316	0,014	0,117	0,030	0,364	0,011	-
Ti/MCM-41	91,164	-	7,696	0,133	0,304	0,122	0,535	-	0,046
Ti/AlMCM-41	85,981	4,517	7,869	0,389	0,407	0,139	0,594	0,044	0,060
Ti-MCM-41(20)	91,283	-	7,331	0,296	0,333	0,105	0,583	0,052	0,017
Ti-MCM-41(60)	95,547	-	1,856	1,181	0,472	0,080	0,709	0,057	0,098

### 3.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Dans le but d'identifier la structure des matériaux, une étude de diffraction des rayons X a été réalisée. Cette technique permettra de donner des informations sur d'éventuelle apparition des oxydes cristallisés. Les différents diffractogrammes obtenus sont présentés dans la figure 3.13.

Pour le catalyseur Ti/MCM-41, dont le diffractogramme (figure 3.13 A), nous observons les mêmes pics que pour la silice MCM-41 (figure 3.3). L'examen de ce spectre confirme réellement qu'on a obtenu une structure bien ordonnée avec la présence d'un pic intense à 1,2° attribué à la réflexion (100), et deux faibles pics entre 1,6° et 2,3° attribués aux réflexions (110) et (200), de même qu'un pic correspondant à la réflexion (210).

On remarque que, l'intensité du pic (100) principale diminue d'une part avec l'augmentation de la quantité de titane incorporé dans le matériau MCM-41 par synthèse directe et d'une autre part avec l'incorporation de titane dans le matériau Al-MCM-41 par imprégnation. Ce phénomène peut s'expliquer par le remplacement des espèces de silices de plus petite taille (Si<sup>4+</sup> = 0,41 Å) par des espèces de titane de plus grande taille (Ti<sup>4+</sup> = 0,72 Å) [132]. De plus, la longueur de la liaison de Ti-O (0,179 nm) est plus élevée que celui de Si-O (0,161 nm). Cette caractéristique peut être cohérente avec l'incorporation probable de Ti dans la charpente mésoporeuse.

Pendant ce temps, bien que les échantillons conservent leur structure MCM-41 après l'incorporation de l'espèce de titane, une légère distorsion de la structure a été observée pour le rapport Si/Ti = 20, comme en témoigne l'élargissement du premier pic

principal (100) de diffraction dans le diffractogramme de RX. Ce qui reflète une structure hexagonale moins ordonnée.

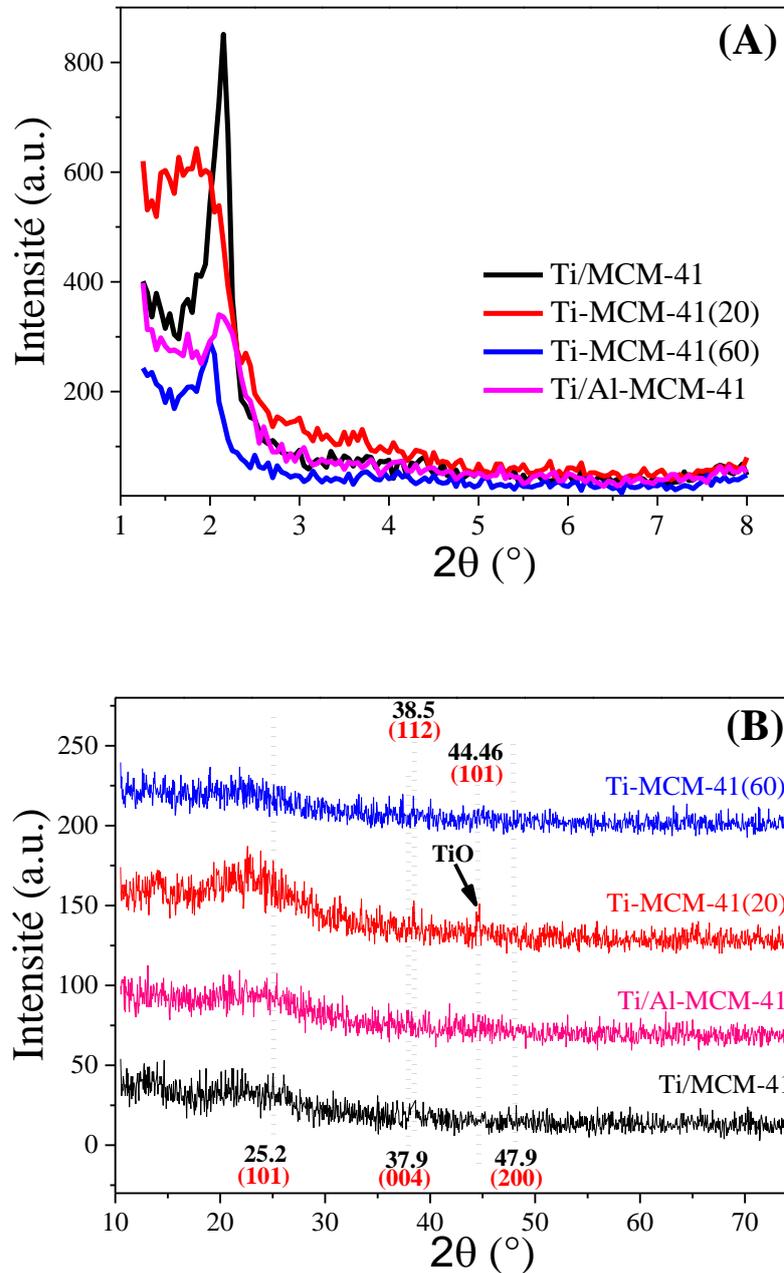


Figure 3. 13 : Diffractogrammes aux bas angles (A) et aux larges angles (B) des catalyseurs à base de titane préparés par imprégnation ou par synthèse directe

De plus, la disparition des pics qui correspondent à la réflexion (110) et (200) qui ont été observé dans la figure 3.13(A) indiquent la diminution de la structure hexagonale des canaux de MCM-41. Par ailleurs, un déplacement du pic principal (100) vers les petits

angles a été également observé, au fur et à mesure que la teneur en Ti augmente, ceci se traduit par une légère augmentation du paramètre de maille (tableau 3.6). Ce phénomène dépend finement à la substitution isomorphe des ions  $Ti^{4+}$  de plus grande taille à la place des ions  $Si^{4+}$ , de plus petite taille.

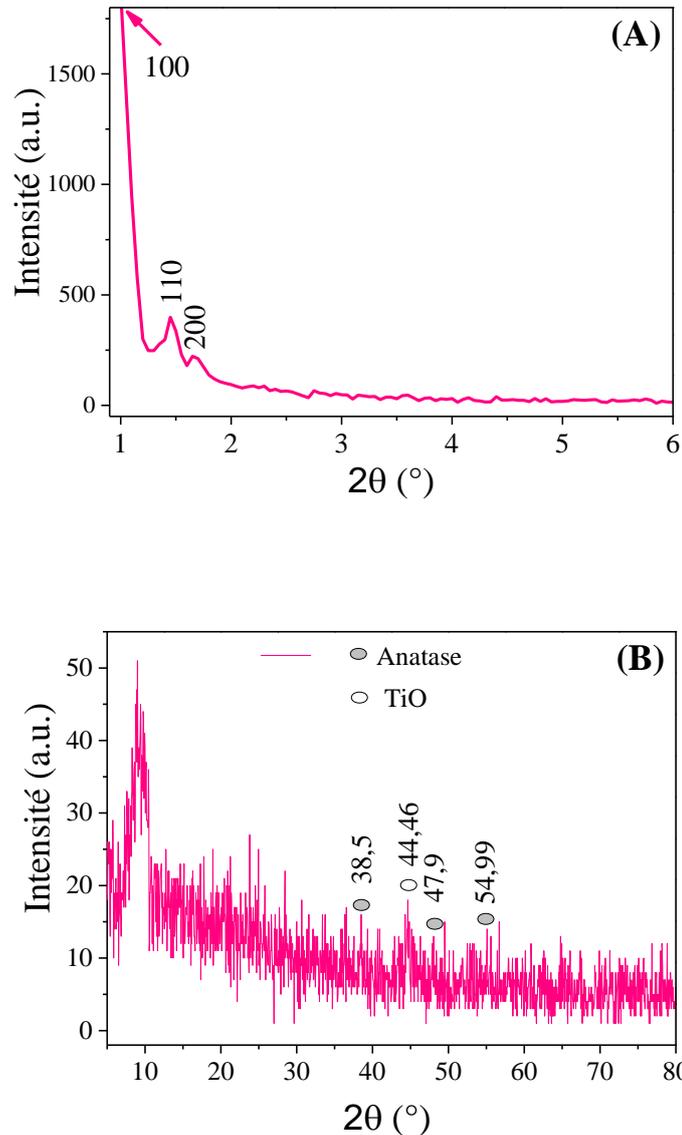


Figure 3. 14 : Diffractogramme à bas angle (A) et à large angle (B) du matériau Ti/SBA-15 préparé par imprégnation

La figure 3.13(B) montre les diffractogrammes des rayons X à large angles des catalyseurs analysés dans l'intervalle 10 à 80°. Selon la figure 3.13(B), une série de raies pour des valeurs de  $2\theta$  égales à 25,2° ; 37,9° ; 38,5° et 47,9° sont observées et sont caractéristiques de la phase cristallographique anatase de  $TiO_2$  [139]. Ces raies correspondent respectivement aux réflexions (101), (004), (112), (200). Toutefois, les raies

sont larges et mal résolues car l'anatase est en cours de cristallisation, ce qui a pu être confirmé par spectroscopie Raman. D'autre part, la présence d'un nombre inférieur de ces pics et d'une intensité plus faible indique une bonne dispersion de l'espèce de titane dans la surface de MCM-14 [116]. Par ailleurs, le catalyseur Ti-MCM-41 (20) montre l'apparition de nouveau pic de diffraction moins intense à  $2\Theta = 44,46^\circ$  (101) qui correspond à la présence de la phase TiO.

La figure 3.14 montre les diffractogrammes aux bas et large angles du matériau Ti/SBA-15. Le diffractogramme à bas angle de Ti/SBA-15 montre trois pics centrés à  $2\theta = 1,02^\circ, 1,45^\circ$  et  $1,67^\circ$ , qui correspondent aux réflexions (100), (110) et (200), respectivement (figure 3.14A). Ces trois pics sont caractéristiques d'une structure hexagonale bien ordonnée ( $P6mm$ ) des mésopores cylindriques parallèles [140].

Selon la figure 3.14(B), trois pics de diffraction de faible intensité à des valeurs de  $2\theta = 38,50^\circ; 47,90^\circ$  et  $54,99^\circ$  sont observés et sont caractéristiques de la phase cristallographique anatase de  $TiO_2$  [139]. Ces raies correspondent aux réflexions (112), (200) et (211) [140]. De plus, un autre pic de diffraction moins intense à  $2\Theta = 44,46^\circ$  (101) à été également observé, qui correspond à la présence de la phase TiO. Par conséquent, la présence de quelques pics de phase anatase  $TiO_2$  mal résolus avec une très faible intensité indique une bonne dispersion de l'espèce de titane dans la surface de SBA-15 [116].

Dans le but de confirmer les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, de vérifier la présence de différentes phases de  $TiO_2$  et d'analyser les modes de vibration des nanoparticules, une analyse structurale a été réalisée en utilisant la spectroscopie Raman.

### 3.2.3. Etude d'adsorption-désorption d'azote (BET)

Les analyses par adsorption-désorption d'azote ont été réalisées selon la méthode BET (théorie de Brunauer, Emmett et Teller) [124] et ont permis de tracer les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote ainsi que les courbes de distribution de taille des pores de chaque matériau. Les isothermes des matériaux mésoporeux à base de titane sont représentées dans les figures 3.15 et 3.16.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des quatre catalyseurs : Ti/MCM-41, Ti/Al-MCM-41, Ti-MCM-41 (20) et Ti-MCM-41(60), sont représentées sur la figure 3.15. Selon la classification IUPAC, les isothermes de l'ensemble des catalyseurs sont du type IV. Ce sont des isothermes caractéristiques de matériaux mésoporeux [11]. La

boucle d'hystérésis est du type H4, due à une condensation capillaire et qui serait donc essentiellement présente entre les cristallites.

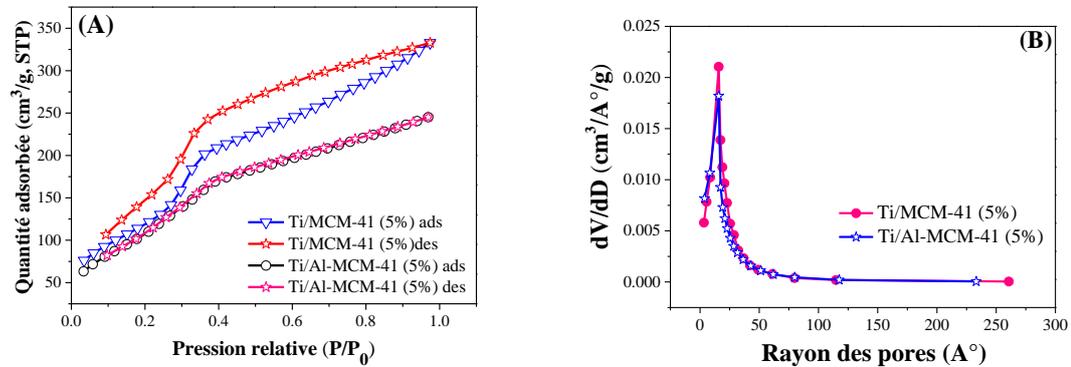


Figure 3. 15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de taille des pores (B) des catalyseurs : Ti/MCM-41 et Ti/Al-MCM-41 préparés par imprégnation (5%)

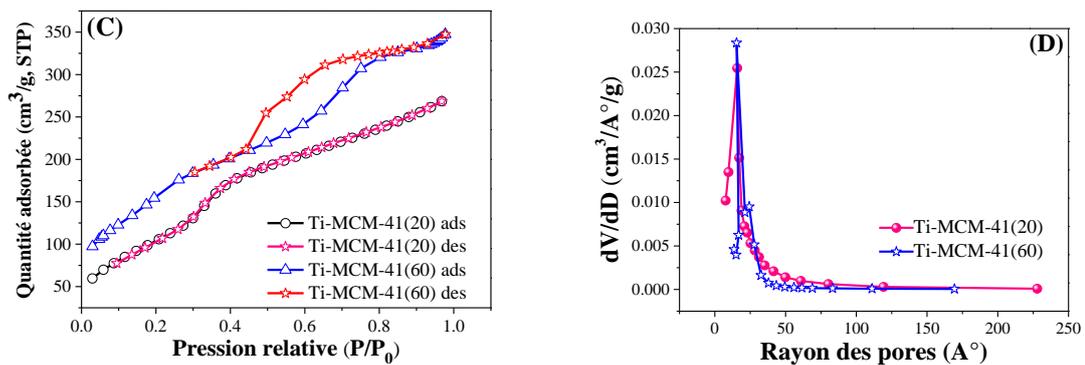


Figure 3. 16 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote (C) et distribution de taille des pores (D) des catalyseurs : Ti-MCM-41 (20) et Ti-MCM-41(60) préparés par synthèse directe

Tableau 3. 6 : Caractéristiques texturales et structurales des matériaux mésoporeux à base de titane

Catalyseur	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_P$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$D_P$ (nm)	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$e^a$ (nm)
MCM-41	998	0,380	3,400	3,549	4,098	0,698
Al-MCM-41	969	0,350	3,000	3,321	3,835	0,835
Ti-MCM-41 (Si/Ti=20)	439	0,420	3,042	4,498	5,194	2,152
Ti-MCM-41 (Si/Ti=60)	551	0,537	3,070	4,357	5,031	1,961
Ti/MCM-41	542	0,515	3,074	3,811	4,4011	1,327
Ti/Al-MCM-41	465	0,379	3,050	4,025	4,647	1,597

<sup>a</sup> Épaisseur des parois :  $e = a_0 - D_p$  [132].

Les caractéristiques texturales des catalyseurs préparés par imprégnation ou par synthèse directe sont reportées dans le tableau 3.6. La MCM-41 purement silicique présente une surface spécifique de  $998 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , tandis que les matériaux ayant subi une modification de la surface présentent une diminution des surfaces spécifiques ainsi qu'une réduction de la porosité. Ceci est fortement lié au blocage partielle de la porosité interne par l'introduction de l'espèce métallique. En outre, pour les catalyseurs préparés par synthèse directe, une diminution remarquable de la surface spécifique a été observée sur le catalyseur Ti-MCM-41 (20). Cela peut s'expliquer par le fait que la surface spécifique diminue au fur et à mesure que la teneur de titane incorporée augmente. Les liaisons Ti-O ( $1,79 \text{ \AA}$ ) sont plus longues que les liaisons Si-O ( $1,6 \text{ \AA}$ ), alors la taille de la maille élémentaire augmente avec la teneur en Ti de la charpente (tableau 3.6).

#### 3.2.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

Afin de compléter ces premières caractérisations des matériaux mésoporeux, une analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR) a été engagée. C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface du solide.

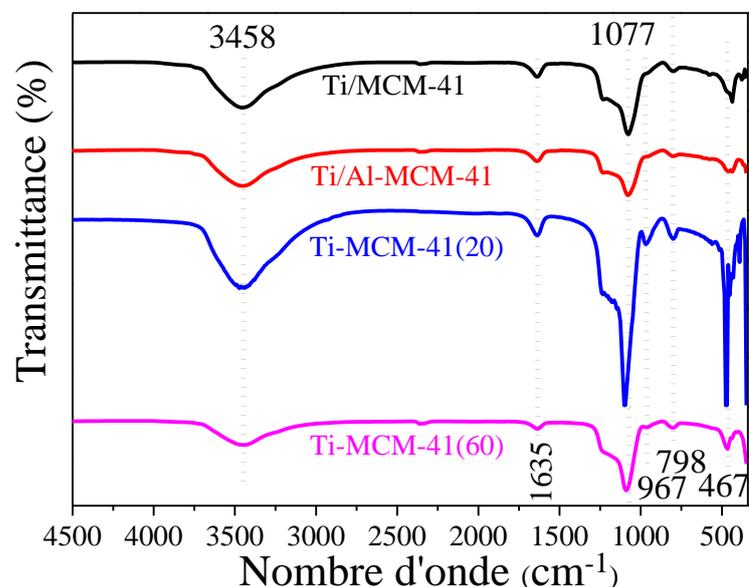


Figure 3. 17 : Spectres IR-TF des solides Ti-MCM-41 où le Ti est introduit par synthèse directe (Si/Ti=20 et 60), Ti/MCM-41 et Ti/Al-MCM-41 où le Ti est introduit par imprégnation à 5 %

Dans cette étude, les spectres infrarouges des échantillons calcinés sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du modèle JASCO FT/IR-4100. Les spectres infrarouges des échantillons calcinés sont présentés sur la figure 3.17.

L'allure des spectres est similaire à celle du matériau mesoporeuse MCM-41 purement silicique (figure 3.6). Une large bande localisée entre 3250 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la liaison  $\text{-OH}$ , de l'eau et des groupements silanols de surface [81]. En outre, une bande de vibration observée au voisinage de 1637  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la déformation hors du plan de la molécule d'eau [81]. De plus, les spectres infrarouges de ces solides montrent une bande plus intense et une autre bande moins intense centrée à 1077 et 798  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Ces bandes sont attribuées à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique du groupe  $\text{Si-O-Si}$  [133]. Ceci indique que la structure est maintenue. En comparons ces bandes avec celle de MCM-41 comme illustré sur la figure 3.6, la substitution de Si par Ti entraîne un déplacement de la bande de vibration d'élongation asymétrique  $\text{Si-O-Si}$  vers des nombres d'ondes plus élevées de 1071 à 1077  $\text{cm}^{-1}$ , car la longueur de la liaison  $\text{Ti-O}$  (0,179 nm) est plus longue que celle de  $\text{Si-O}$  (0,161 nm). Ce déplacement indique que le titane a été incorporé avec succès à la structure mésoporeuse de MCM-41, ainsi des liaisons  $\text{Si-O-Ti}$  ont été formées.

En outre, une bande faiblement intense à 967  $\text{cm}^{-1}$  est associée à la substitution isomorphe des ions Si par des ions Ti, elle est attribuée aux vibrations d'élongation de  $\text{Si-O-Ti}$  ou à la présence du groupe titanyle  $\text{Ti=O}$  [109, 115]. Cette bande a été clairement observée pour le matériau  $\text{Ti-MCM-41(20)}$ . Cela peut s'expliquer par le fait que l'intensité de cette bande augmente au fur et à mesure que la quantité de Ti introduite augmente. Un pic faiblement intense a été observé à 467  $\text{cm}^{-1}$ , attribué à la bande de vibration de la liaison  $\text{Si-O-Si}$  [133]. En conséquence, l'allure des spectres de l'ensemble des catalyseurs est similaire à celui du matériau MCM-41 purement silicique. Ceci indique que la structure est maintenue.

Afin de confirmer la présence d'oxydes de titane dans la matrice de MCM-41, une analyse par spectroscopie Raman a été effectuée.

### 3.2.5. Caractérisation par spectroscopie Raman

Il est pratique d'utiliser la spectroscopie Raman comme une analyse complémentaire pour la caractérisation des catalyseurs supportés au titane. Cette technique permet de donner des informations relatives aux différents modes vibrationnels et rotationnels des liaisons moléculaires qui existent dans le matériau et qui se manifestent aussi en fonction de la symétrie cristalline. Au cours de cette étude, la meilleure configuration pour les catalyseurs synthétisés à base de titane a été obtenue avec la longueur d'onde d'excitation 633 nm (laser He-Ne) à une gamme spectrale comprise entre 100-2000  $\text{cm}^{-1}$ . À ce stade, notre choix est basé sur la région visible IR-Raman de longueur d'onde d'excitation 633 nm, et les résultats obtenus sont représentés dans les figures 3.18 et 3.19. La source monochromatique utilisée est un laser Hélium Néon He-Ne ( $\lambda=633$  nm) de puissance environ 32 mW.

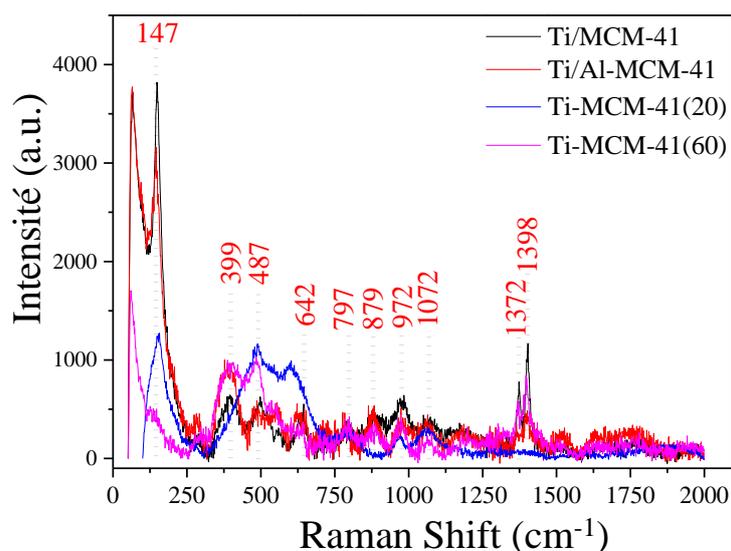


Figure 3. 18 : Spectres Raman des catalyseurs Ti-MCM-41 préparés par synthèse directe, et des catalyseurs Ti/MCM-41 et Ti/Al-MCM-41 préparés par imprégnation (5 %)

La spectroscopie Raman permet de compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Elle a été utilisée, dans le cas du matériau mésoporeux modifié au métal, pour éventuellement mettre en évidence la présence des oxydes métalliques. Selon la figure 3.18, des spectres Raman des catalyseurs synthétisés par les deux méthodes, présentent pratiquement la même allure. En effet, l'apparition des bandes Raman à 147  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup> ( $E_g$ ),  $399\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) et  $642\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) correspondant aux modes de vibration de la phase anatase de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [139].

Par ailleurs, la bande à environ  $642\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du  $\text{TiO}_2$  extracharpentes [141]. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par DRX. La bande à  $797\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O-Si [142]. Les bandes Raman à  $487$  et  $972\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique de Ti-O-Si [141, 143]. Il a été observé que la bande à  $1052\text{ cm}^{-1}$  de MCM-41 purement silicique comme illustré sur la figure 3.6, est déplacée vers la fréquence plus élevée à  $1072\text{ cm}^{-1}$  dans les catalyseurs incorporés au titane due à l'effet de résonance Raman des espèces de titane de la charpente dans des environnements de coordination tétraédrique (figure 3.18). Cette bande peut être attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Ti [132, 143].

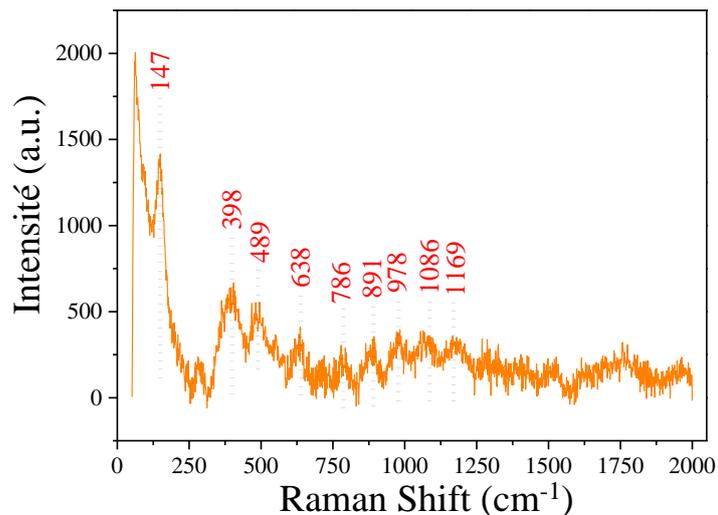


Figure 3. 19 : Spectre Raman du catalyseur Ti/SBA-15 préparé par imprégnation

La figure 3.19 représente le spectre Raman du catalyseur Ti-SBA-15 où le Ti est introduit par imprégnation humide. Ce spectre représente pratiquement les mêmes bandes que le Ti/MCM-41. L'apparition des bandes Raman à  $147\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $398\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) et  $638\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) correspondant aux modes de vibration de la phase anatase de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [139, 144]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX. La bande à  $786\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O-Si [142]. Les bandes Raman à  $489$  et  $978\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique de Ti-O-Si [141, 143]. De même, la bande à environ  $1086\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration

d'élongation asymétrique de la liaison Ti-O-Si [132, 143]. Selon ces résultats et les résultats obtenus par analyse DRX et FTIR, nous pouvons conclure que le Ti est inséré avec succès dans la charpente mésoporeuse (MCM-41, SBA-15).

### 3.2.6. Analyses MEB/EDX

Dans le but d'obtenir des informations sur la morphologie des matériaux synthétisés, des clichés de microscopie électronique à balayage ont été enregistrés. Les clichés obtenus sont présentés dans les figures 3.20 et 3.21.

D'après les images obtenues par microscopie électronique à balayage des catalyseurs à base de titane présentées dans les figures (3.20, 3.21), la structure ordonnée des matériaux mésoporeux MCM-41 n'est pas affectée après le dépôt de titane, elle est toujours conservée. La morphologie générale de l'ensemble des composés reste pratiquement inchangée quelle que soit la quantité ou le procédé de synthèse (imprégnation ou synthèse directe).

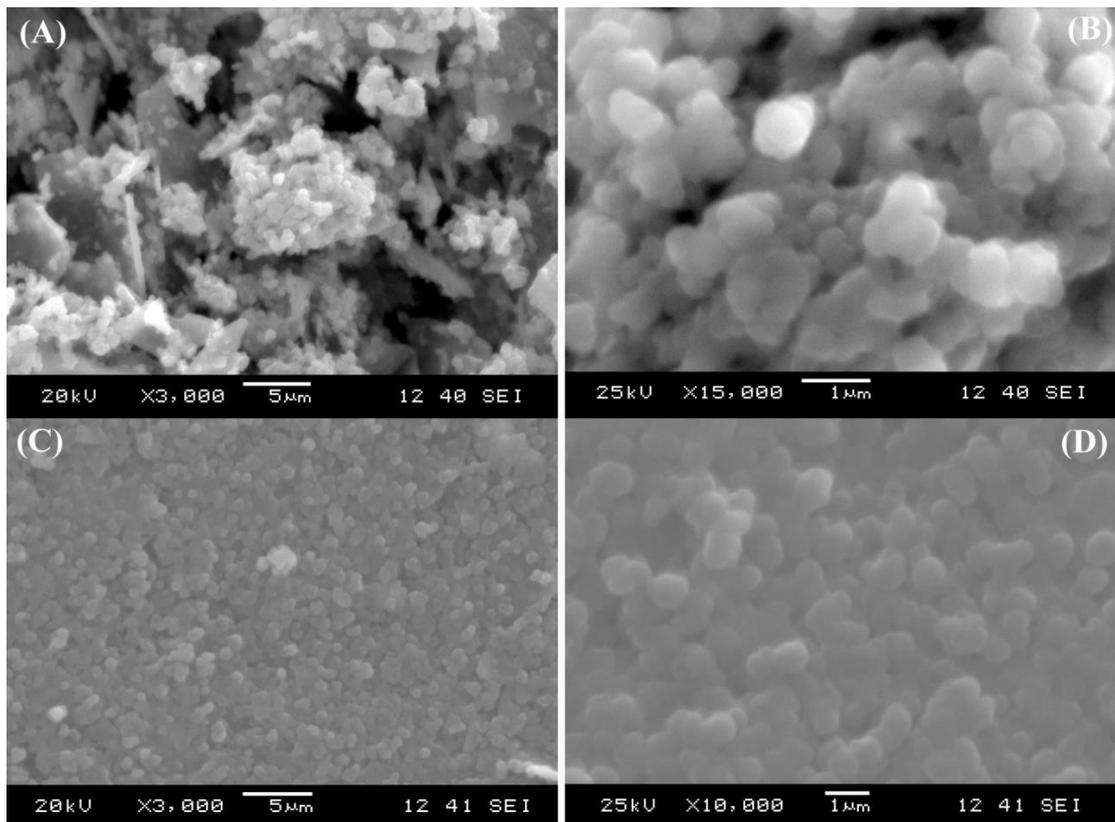


Figure 3. 20 : Clichés MEB des catalyseurs préparés par imprégnation : Ti/MCM-41 (A, B) et Ti/Al-MCM-41 (C, D)

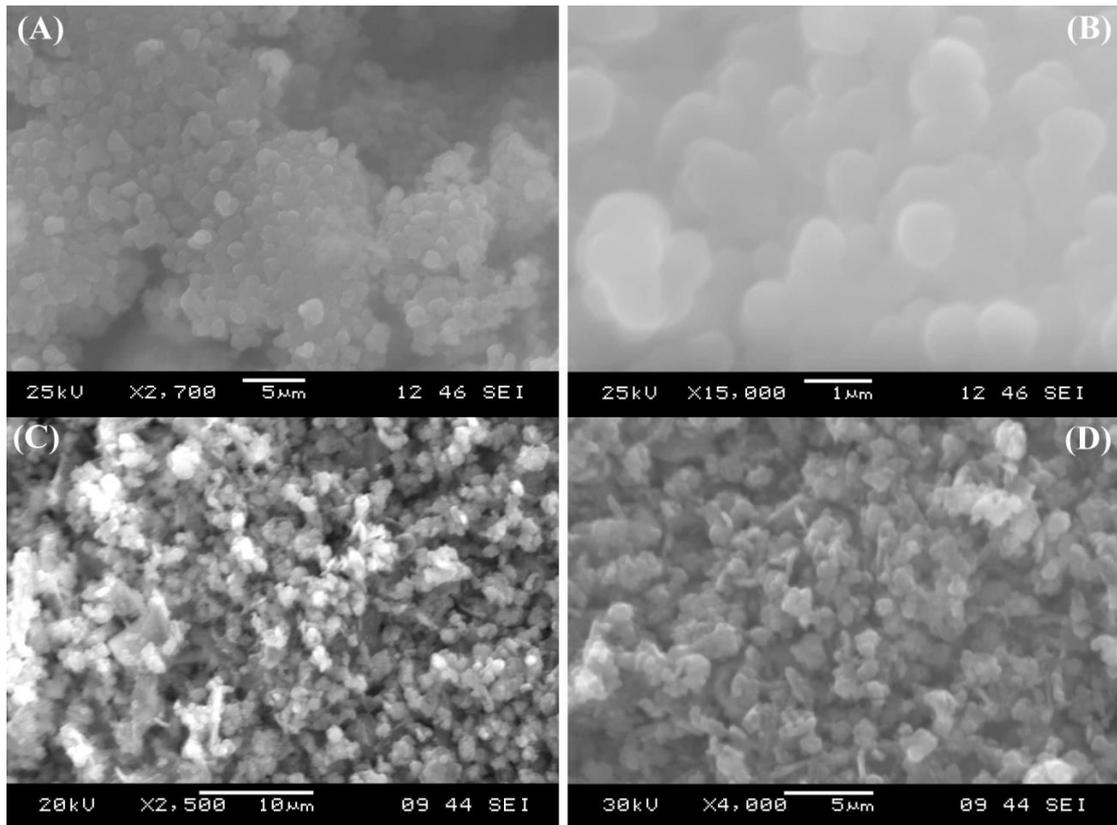


Figure 3. 21 : Clichés MEB des catalyseurs Ti-MCM-41 préparés par synthèse directe : Si/Ti =20 (A, B) et Si/Ti = 60 (C, D)

Les spectres EDX montrent clairement la présence de différents éléments tels que le silicium, l'oxygène, le carbone, l'aluminium, et le titane (figure 3.22). La présence du titane confirme bien l'incorporation de Ti dans la matrice de MCM-41. Les pourcentages massiques et atomiques de ces éléments de l'ensemble des catalyseurs sont regroupés dans les tableaux de la figure 3.22. Ce résultat suggère une meilleure dispersion de ces éléments à la surface de MCM-41. Selon ces résultats, nous pouvons conclure que le Ti est inséré en succès dans la charpente de MCM-41.

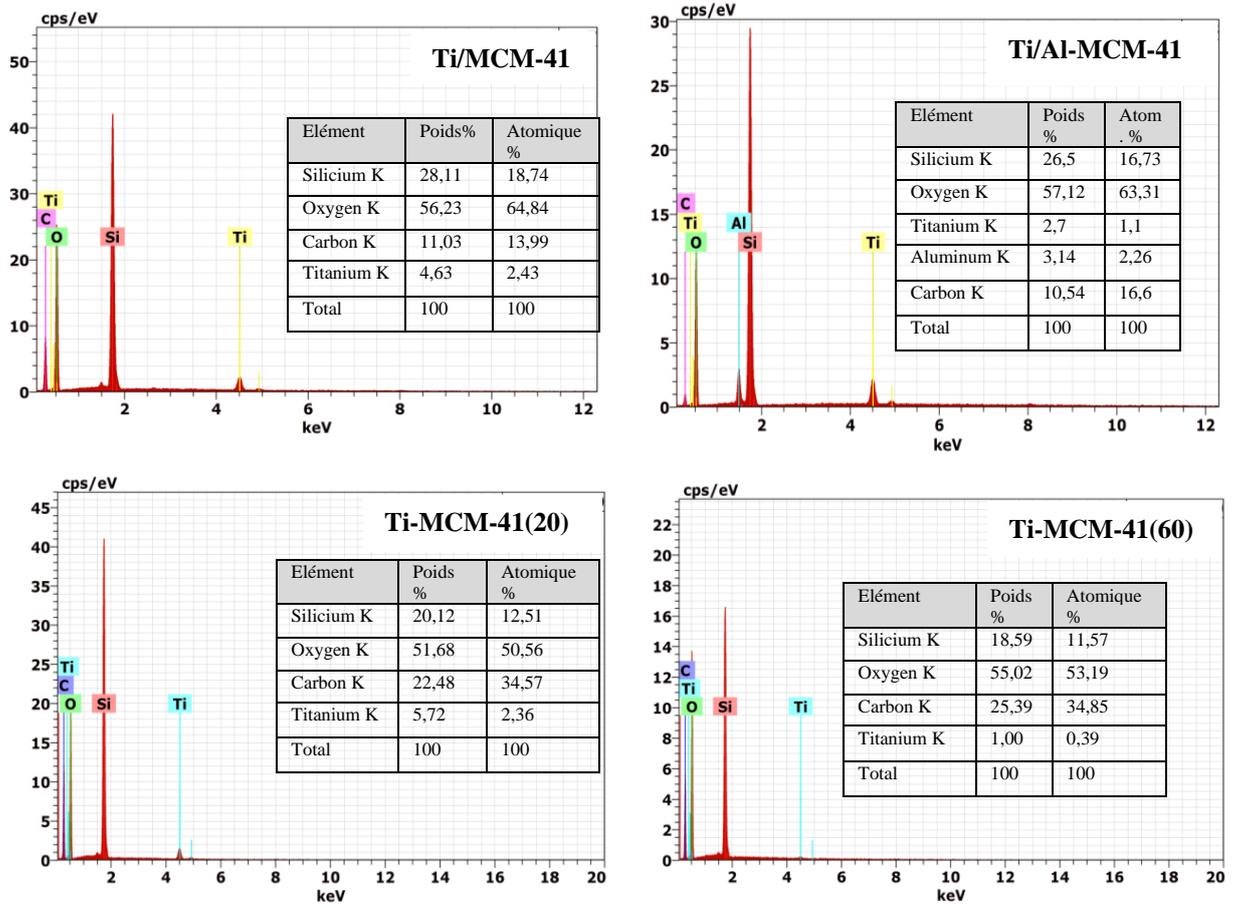


Figure 3. 22 : Spectre EDX des éléments sur la surface des matériaux : Ti/MCM-41, Ti/Al-MCM-41, Ti-MCM-41(20), et Ti-MCM-41(60)

Les clichés MEB et les résultats de microanalyse EDX, obtenus sur les matériaux SBA-15 et Ti/SBA-15 sont représentés sur les figures 3.23 et 3.24. La morphologie de matériau SBA-15 est constituée d'agglomérats très homogènes sous forme de fibres cylindriques longues et fines avec une distribution en taille étroite (figure 3.23 A). Les clichés MEB du catalyseur Ti/SBA-15 ont montré que la morphologie de ce matériau est similaire à celle de SBA-15 (figure 3.23 B-D). Ceci signifie que lors de l'insertion du titane la morphologie reste conservée. Le spectre EDX du matériau Ti/SBA15 montre clairement la présence de différents éléments tels que le silicium, l'oxygène, le carbone et le titane sur la surface de SBA-15 (figure 3.24). Les pourcentages massiques et atomiques de ces éléments sont regroupés dans le tableau de la figure 3.24.

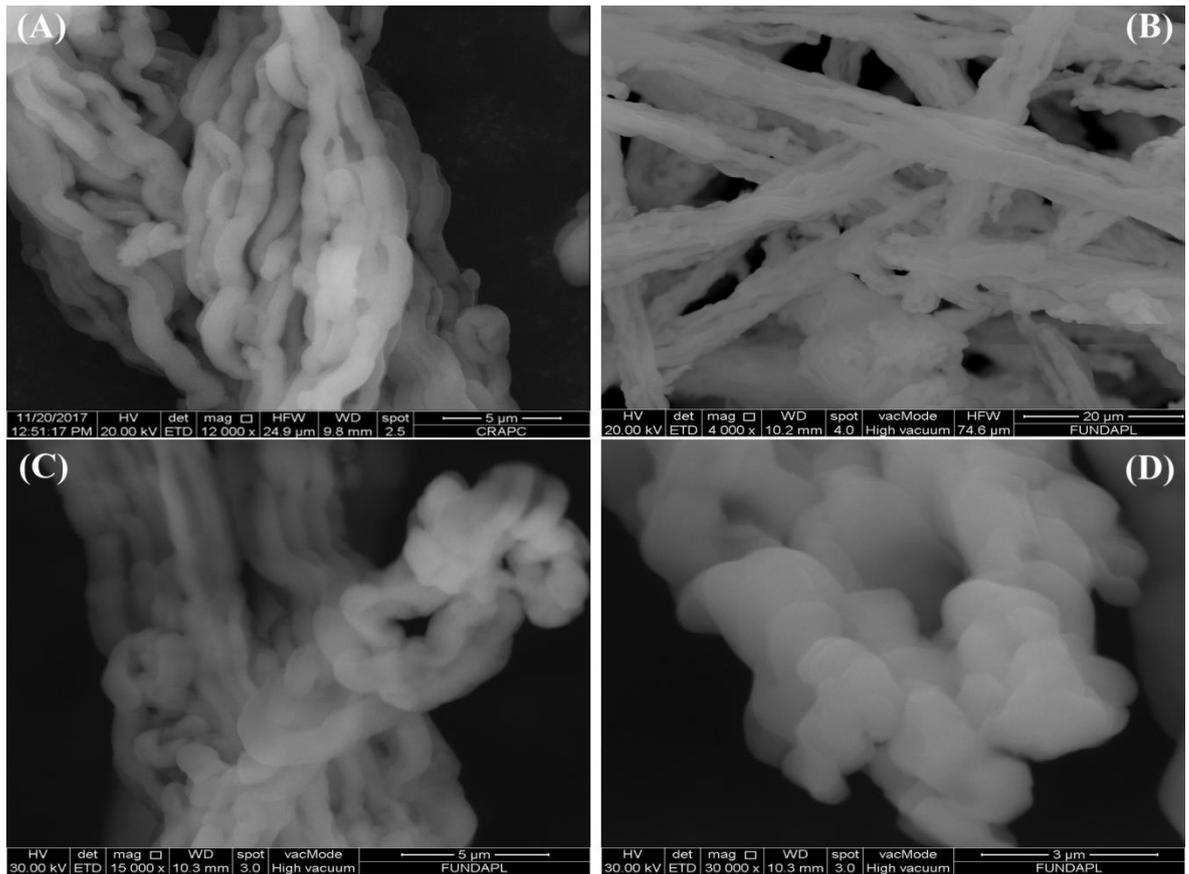


Figure 3. 23 : Clichés MEB des matériaux : SBA15 (A) et Ti/SBA-15 préparé par imprégnation (B-D)

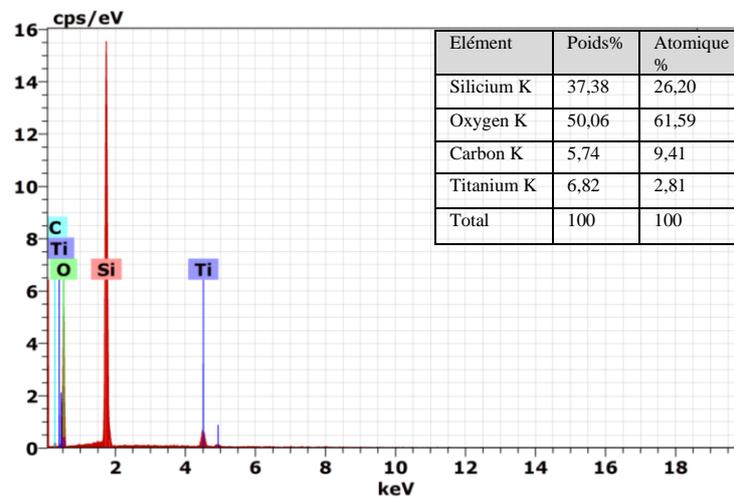


Figure 3. 24 : Spectre EDX de Ti/SBA-15 préparé par imprégnation

### 3.3. Oxydation de l'alcool secondaire

#### 3.3.1. Introduction

Les catalyseurs à base de métaux nobles (Pd, Pt Au, Ru, ...) sont très efficaces dans la réaction d'oxydation des alcools en phase liquide, mais sont relativement coûteux et de faible abondance [74, 145, 146]. Dans le but de réduire le coût des différents catalyseurs, la tendance actuelle porte les recherches vers l'utilisation de métaux moins coûteux et plus abondants, tels que les métaux de transition. Cependant, pour une meilleure activité catalytique, ils nécessitent une surface plus élevée et une bonne dispersion des métaux. Ces dernières années, les matériaux mésoporeux tels que la MCM-41, MCM-48 et SBA-15 ont été considérés comme des supports catalytiques idéals [16].

Les silices mésoporeuses ordonnées ont été considérées comme l'un des matériaux les plus importants dans une large gamme d'application, en raison de leurs propriétés texturales et structurales très particulières telles qu'une surface spécifique très élevée, un arrangement régulier des canaux, un volume des pores important ainsi qu'une taille des pores larges [12, 147]. Par conséquent, de gros efforts ont été consacrés à la modification de la surface des matériaux mésoporeux silicatés dans le but d'élargir le domaine d'application. L'introduction d'hétéroatomes dans la structure du MCM-41 est l'un des moyens les plus efficaces pour rendre les solides plus actifs et sélectifs dans diverses réactions. Jusqu'à présent, de nombreux éléments ont été utilisés pour modifier la surface de MCM-41, tels que Al, Cu, Zn, Ti, V, Ni, W, et Mn [104, 148]. Parmi ceux-ci, le Ti a attiré l'attention des chercheurs en raison de sa grande efficacité, son faible coût et sa non-toxicité par rapport aux métaux nobles. L'incorporation de Ti dans les matériaux M41S et SBA-15 a donné lieu à une amélioration de l'activité catalytique et de la sélectivité dans l'oxydation des molécules organiques volumineuses par rapport aux titanosilicates microporeux (TS-1, Ti-Beta), où la diffusion des molécules des réactives vers les sites actifs situés à l'intérieur des micropores est fortement restreinte [108, 149]. Ces tamis moléculaires mésoporeux présentent des tailles de pores plus grandes et des surfaces spécifiques plus élevées, ce qui facilite l'interaction entre la molécule et les centres actifs.

Néanmoins, à notre connaissance, aucune tentative d'utilisation du titane supporté sur MCM-41 pour l'oxydation des alcools, en particulier dans l'oxydation des alcools secondaire, n'a pas été signalée jusqu'à présent. Dans ce contexte, nous allons nous intéresser de préparer ce type de matériaux purement silicique afin d'explorer en

profondeur l'introduction de la phase active (oxyde de titane) dans ce matériau. Après avoir caractérisé les catalyseurs à base de titane préparés par différentes méthodes (imprégnation humide et synthèse directe), les performances catalytiques des matériaux peuvent être évaluées pour la réaction d'oxydation catalytique de l'alcool secondaire par  $H_2O_2$ .

L'oxydation sélective des alcools primaires et secondaires en leurs composés carbonyles correspondants (aldéhydes, cétones et acides carboxyliques), est d'un grand intérêt dans la synthèse organique industrielle [16, 79]. Ces produits résultants sont largement utilisés comme intermédiaires dans les industries de la chimie fine, la pharmacie, l'agrochimie et de la parfumerie. Par ailleurs, une grande variété d'oxydants tels que le dioxygène moléculaire  $O_2$ ,  $H_2O_2$ , TBHP, peroxyde de benzoyle,... etc., ont été utilisées et rendre les réactions en phase liquide plus intéressant [4, 150]. Parmi ceux-ci, le peroxyde d'hydrogène est le meilleur oxydant en raison de sa disponibilité immédiate, de sa teneur élevée en oxygène et de sa nature respectueuse de l'environnement [75]. Dans ce contexte, le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant de choix dans notre réaction.

### 3.3.2. Tests catalytiques

La réaction d'oxydation de 1-phényl-1-propanol est réalisée par le peroxyde d'hydrogène sous pression atmosphérique à 30 °C, en présence des catalyseurs à base de titane synthétisés par différentes méthodes (imprégnation humide et synthèse directe). Une quantité de 0,05 g du catalyseur équivalente à 1/20 de l'alcool est mise dans le réacteur en verre pyrex de 250 ml, à un volume équivalent de 2,4 mmol d'hexanol-1. Ce mélange est mis à 30 °C, sous agitation magnétique continue et subit un barbotage pendant 45 min sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'oxygène de l'air. Ensuite, 9,6 mmol du peroxyde d'hydrogène (30 % en poids) avec un rapport molaire de  $H_2O_2/Alcool = 4$ , a été ajouté au mélange précédent suivi par un ajout de 5 ml du solvant dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ). Le mélange réactionnel est maintenu à température de 30 °C sous atmosphère inerte pendant 8 h. Enfin de réaction, le filtrat obtenu est accompagné par addition de 0,7 ml de l'octane comme un standard interne.

Les produits obtenus de la réaction d'oxydation de l'alcool secondaire ainsi que les réactifs restants sont analysés par un chromatographe en phase gaz (SHIMADZU GC/FID), équipé d'une colonne capillaire OV 17 (longueur 30 m, diamètre 0,25 mm, épaisseur du film 0,25  $\mu m$ , détecteur FID). La colonne sert à séparer respectivement les

composants de la réaction étudiée. Dans ce travail, pour les bonnes conditions d'analyse et de séparation, les paramètres chromatographiques en phase gazeuse sont fixés comme suit [151]:

- Gaz vecteur : Hélium (He).
- Température de la colonne : l'analyse a été effectuée à 30 °C jusqu'à 160 °C avec une vitesse de chauffage de 4 °C/min.
- Température de l'injecteur 200 °C.
- Température de détecteur : 220 °C.
- Débit de la phase mobile 30 ml/min avec une pression de 212 kPa.

### 3.3.3. Résultats et discussion

Le bilan de la réaction d'oxydation de 1-phényl-1-propanol par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par le titane supporté sur un matériau mésoporeux est représenté sur la figure 3.25. Dans l'ensemble, en présence des catalyseurs préparés à base de titane et du peroxyde d'hydrogène, la réaction d'oxydation d'alcool secondaire 1-phényl-1-propanol conduit à la formation de composé propiophénone comme un produit final. Les résultats des tests catalytiques de nos matériaux obtenus sont représentés dans le tableau 3.7.

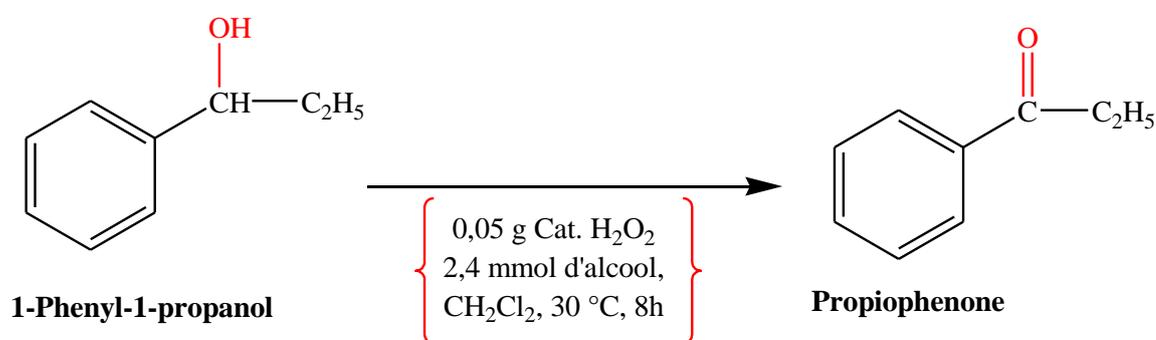


Figure 3. 25 : Schéma de la réaction d'oxydation de 1-Phényl-1-propanol par le peroxyde d'hydrogène

D'après les résultats du tableau 3.7, les taux de conversion de 1-phényl-1-propanol en composé carbonyle (propiophénone) sont généralement remarquables et de l'ordre de 80 % à 99 %. L'insertion du titane dans la silice mésoporeuse par la méthode d'imprégnation conduit à un taux de conversion remarquable (80 à 99 %) en propiophénone. En effet, lors de l'introduction de titane dans la silice mésoporeuse par la méthode d'imprégnation, la structure poreuse hexagonale du catalyseur préparé est

conservée et l'accessibilité à l'espèce active est ainsi meilleure. Par ailleurs, l'incorporation du titane dans la silice mésoporeuse par synthèse directe conduit à un taux de conversion plus élevée de l'ordre de 95 et 98 %. Bien que la quantité de titane incorporée dans la charpente de MCM-41 soit plus importante, la conversion reste remarquable, ce qui indique que la méthode de synthèse directe du titane joue un rôle important dans le processus d'oxydation.

Tableau 3. 7 : Oxydation de 1-phényl-1-propanol par des catalyseurs à base de titane

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Ti-MCM-41(20)	95	100
Ti-MCM-41(60)	98	100
Ti/MCM-41	83,5	100
Ti/Al-MCM-41	99	100
Ti/SBA-15	80	100

Wang et al. [117] ont préparé des matériaux mésoporeux Ti-MCM-41 et Ti-MCM-48 par synthèse directe et par post-synthèse afin d'étudier l'influence des procédures de synthèse sur la dispersion du titane et sur l'activité catalytique. Ils ont montré que la meilleure activité catalytique a été obtenue par le Ti-MCM-41 préparé par post synthèse dans l'époxydation des alcènes en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme un oxydant et acétonitrile comme un solvant. En effet, la méthode de post-synthèse permet d'obtenir plus facilement de Ti tétraédrique isolé que la méthode de synthèse directe. Il apparaît plus difficile, lors de la synthèse directe de ce type de matériau, d'empêcher la formation de clusters Ti-O-Ti du fait des réactivités assez différentes des alcoxydes de Ti et Si d'une part, et d'autre part, du fait de l'utilisation de températures de calcination plus élevées afin d'éliminer complètement les molécules d'agent structurant [117].

Dans notre système catalytique, les espèces de Ti incorporées dans la silice pure MCM-41 à l'aide de la méthode de synthèse directe ont montré une meilleure activité catalytique que les espèces de Ti incorporées par la méthode d'imprégnation humide. Par ailleurs, lorsque les espèces de Ti sont incorporées dans le matériau aluminosilicate Al-MCM-41 par imprégnation humide, le catalyseur Ti/Al-MCM-41 a montré une excellente activité catalytique, ce qui implique que l'incorporation des oxydes métalliques mixtes (Ti, Al) pourrait significativement améliorer les performances catalytiques. Cela peut être dû

aux sites fortement acides générés par la disponibilité de l'aluminium et de titane dans la charpente MCM-41.

En comparant les résultats des tests catalytiques des catalyseurs Ti/MCM-41 et Ti/SBA-15 avec ceux du type Ti/Al-MCM-41 (tableau 3.7), on observe que ce dernier est plus actif (99 %). En conséquence, les rendements dépendent largement de la nature du support (MCM-41, SBA-15 et Al-MCM-41). Il ressort de ces résultats que l'insertion du titane dans le réseau hexagonal aluminosilicate (Al-MCM-41) conduit à un meilleur taux de conversion (99 %), ceci implique que l'activité catalytique est importante. Donc on peut conclure que le matériau Ti/Al-MCM-41 est prometteur pour cette réaction d'oxydation.

Les catalyseurs mésoporeux de type MCM-41 modifiés par l'ajout de titane sont beaucoup plus actifs que le Ti-SBA-15. Ce résultat est probablement lié aux réactifs utilisés lors de la synthèse comme le choix du tensioactif et l'accessibilité aux sites actifs. Des résultats comparables aux nôtres sont obtenus par Wróblewska et al [115], où ils ont montré que les catalyseurs Ti-MCM-41 sont plus actifs dans le processus d'isomérisation de  $\alpha$ -pinène, que les catalyseurs Ti-SBA-15 en raison de leur morphologie. En effet, la synthèse de solide MCM-41 nécessite d'un ammonium quaternaire comme agent structurant (chargé positivement) dans un milieu basique, tandis que ceux du type SBA-15 nécessitent l'utilisation d'un copolymère tri-bloc comme agent structurant neutre dans un milieu fortement acide. De plus, il y a un avantage supplémentaire de l'utilisation du catalyseur Ti-MCM-41 dans ce procédé d'oxydation, par rapport au catalyseur Ti-SBA-15, en raison de sa morphologie, de son obtention de manière relativement plus simple et à partir de matières premières moins chères.

#### 3.3.4. Mécanisme proposé

Les ions métalliques de Ti stables « engagés » dans la matrice inorganique MCM-41 conduisent à la formation des catalyseurs présentant des activités et des sélectivités intéressantes. Ces catalyseurs sont plus performants que les complexes peroxy de titane. Cela est vraisemblablement dû à la formation d'un groupement titanyle isolé et stabilisé au sein de la charpente MCM-41 [152]. Alors que les complexes de titane ont tendance à former des dimères ou des oligomères avec des enchainements Ti-O-Ti qui favorisent la décomposition homolytique de  $H_2O_2$ , les groupes titanyle permettent au contraire la formation de complexes hydroperoxydique de surface. Autrement, l'atome de titane isolé dans une matrice de silice qui n'est liée à aucun autre atome de titane par des ponts

d'oxygène est considéré comme responsable de la création d'espèces hydroperoxo lors du contact avec le peroxyde d'hydrogène [75].

Sur la base de nos résultats et de la littérature précédente [85, 109, 153], nous avons proposé un mécanisme pour la réaction d'oxydation de l'alcool secondaire 1-phényl-1-propanol par le peroxyde d'hydrogène en utilisant un catalyseur mésoporeux tu type MCM-41 ou SBA-15, modifié au titane. Le mécanisme de réaction plausible est décrit dans la figure 3. 26.

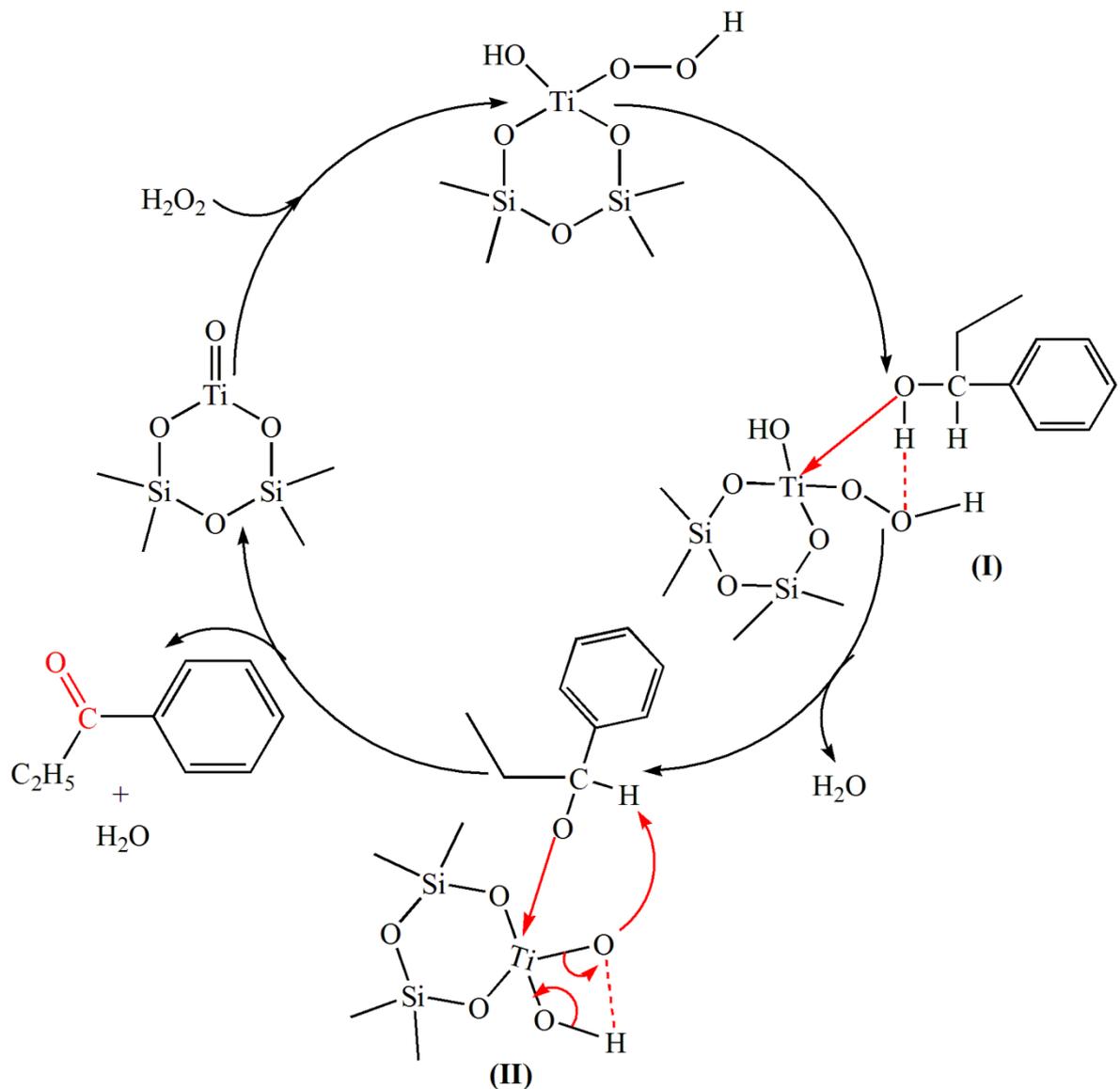


Figure 3. 26 : Mécanisme proposé pour la réaction d'oxydation de l'alcool secondaire 1-phényl-1-propanol par  $\text{H}_2\text{O}_2$

En premier, le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'espèce de titane qui sert comme centre actif pour produire un complexe hydroperoxo de titane Ti (IV)-OOH. Ce dernier réagit avec le 1-phényl-1-propanol pour produire un intermédiaire (II). Ensuite, l'hydrogène en position C $\alpha$  de l'alcool déprotoné est réagi avec l'atome d'oxygène de complexe peroxy de titane Ti (IV)-OO fragmenté suivi de perte d'une molécule d'eau et régénération du catalyseur. Par conséquent, la perte de l'hydrogène en position C $\alpha$  de la molécule d'alcool secondaire conduit à la formation du composé carbonyle désiré, à savoir le propiophénone.

### 3.3.5. Réutilisation du catalyseur

La réutilisation d'un catalyseur est un paramètre important du point de vue économique et industriel. Le catalyseur Ti/Al-MCM-41 a été choisi pour être réutilisé afin de tester sa stabilité et son efficacité catalytique. Après chaque cycle de réaction, le catalyseur a été récupéré par simple filtration, lavé avec de l'éthanol et séché à 80 °C. Ce catalyseur est réutilisé dans la réaction d'oxydation de 1-phényl-1-propanol à température constante (30°C), sous un flux d'azote et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme solvant pendant 8 h. Les résultats de l'activité catalytique sont représentés dans la figure 3.27.

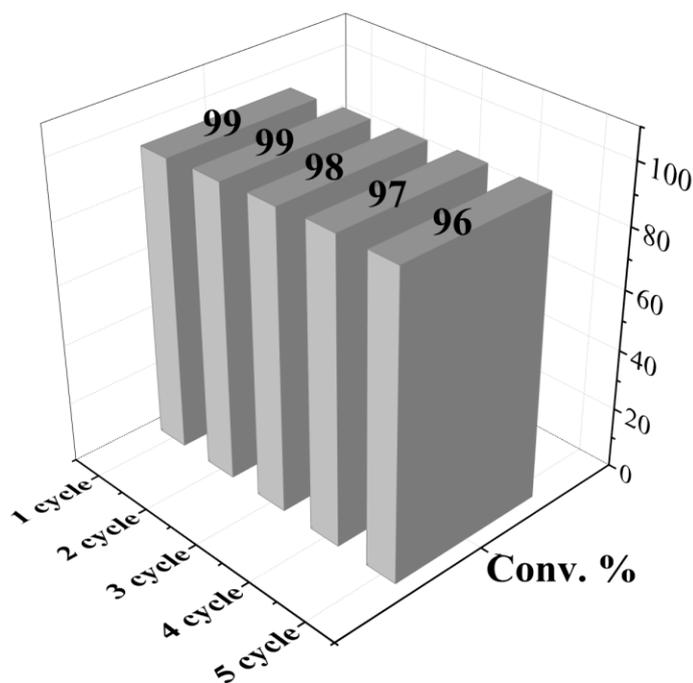


Figure 3. 27 : Réutilisation du catalyseur

Après cinq cycles consécutifs, l'activité catalytique ne diminue que faiblement. La conversion du 1-phényl-1-propanol en propiophénone passe de 99 à 96 % après 8 h de

réaction à 30 °C (figure 3.27). Le catalyseur Ti/Al-MCM-41 peut être réutilisé jusqu'à cinq fois sans perte significative de leur activité, confirmant ainsi la stabilité dans le milieu réactionnel.

Dans la suite de ce travail nous nous proposons de remplacer l'alcool secondaire 1-phényl-1-propanol par un alcool primaire comme l'hexanol-1 ainsi de remplacer le précurseur titane par un autre précurseur comme le fer et le chrome afin de générer des phases plus actives et d'améliorer les performances catalytiques.

### 3.4. Conclusion

L'activité catalytique des catalyseurs à base de titane préparé par deux procédés de synthèse a été examinée. Le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'alcool secondaire a également été discuté. La phase anatase de l'oxyde de titane a été confirmée par analyses DRX et spectroscopie Raman. Par ailleurs, l'analyse DRX montre que la présence d'un nombre inférieur de pics et d'une intensité plus faible de la phase anatase indique une bonne dispersion des espèces de titane dans la charpente de MCM-41.

Les résultats de l'oxydation de 1-phényl-1 propanol par des catalyseurs du type Ti-MCM-41 confirment que les ions métalliques de Ti stables « encage » dans la matrice inorganique MCM-41 conduisent à la formation de catalyseurs présentant des activités et des sélectivités intéressantes. En effet, les catalyseurs préparés se sont révélés être efficaces vis-à-vis de l'oxydation de 1-phényl-1-propanol par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec des conversions remarquables  $\geq 80$  % et d'une excellente sélectivité en propiophénone (100 %). Le support du type MCM-41 modifié par le titane est plus actif que le catalyseur Ti/SBA-15, ce résultat est probablement lié aux réactifs utilisés lors de la synthèse et à l'accessibilité aux sites actifs.

En conséquence, le matériau Ti/Al-MCM-41 est un catalyseur prometteur en oxydation et peut être réutilisé jusqu'à cinq fois sans perte significative de son activité, ce qui lui confère un énorme potentiel dans les applications industrielles.

## CHAPITRE 4

### OXYDATION DE L'HEXANOL-1

Les catalyseurs, à base du chrome ou du fer, sont largement utilisés dans les réactions d'oxydation sélective de divers substrats organiques. Ils se sont révélés d'être des candidats potentiellement intéressants dans les réactions d'oxydation d'alcool, en raison de leur pouvoir redox important.

En raison de ces propriétés physico-chimiques marquantes : une structure cristalline très bien définie, une surface spécifique élevée, une distribution homogène de pores dans la gamme de mésopores et une très bonne stabilité thermique [27, 90, 108, 110]. Le matériau mésoporeux du type MCM-41 trouve un intérêt constant dans les applications industrielles en tant qu'adsorbant et/ou support catalytique.

Au cours de la dernière décennie, les chercheurs se sont intéressés à l'incorporation d'aluminium dans la charpente de MCM-41 afin de modifier l'acidité de ce support, pour améliorer son activité catalytique. Plus récemment, Bedoya et al [154] ont étudié la performance catalytique du support MCM-41 modifié par l'aluminium (Al-MCM-41), dans la synthèse de diméthyléther. Il a été rapporté que l'activité catalytique élevée du matériau Al-MCM-41 est liée à la structure mésoporeuse et hexagonale ordonnée, qui favorise une diffusion appropriée des réactifs et des produits dans les sites catalytiques du support. Du fait, le matériau Al-MCM-41 a suscité un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application en tant qu'un excellent support catalytique [155]. Par ailleurs, les matériaux mésoporeux incorporés par les métaux de transition tels que le fer et le chrome semblent être des catalyseurs de haute performance catalytique dans divers réactions [103, 156-159]. À notre connaissance, aucune étude catalytique sur la réaction d'oxydation des alcools, en particulier l'oxydation d'hexanol-1 en présence du système catalytique mixte M-Al-MCM-41 (M = Cr ou Fe) n'a été réalisée.

Cette étude nous a conduit à explorer en profondeur l'effet d'introduire de la phase active (oxyde du fer ou chrome) dans le matériau aluminosilicate Al-MCM-41 selon deux voies de synthèses : imprégnation humide et synthèse directe, sur l'activité catalytique des supports préparés. Il est à signaler à ce stade que la préparation du support M-Al-MCM-41 par la méthode de synthèse directe, consiste à l'incorporation directe du métal au sein de la

structure du matériau. Alors que la méthode d'imprégnation permet de fixer le métal sur la surface et/ou dans les pores du support après sa calcination. Les matériaux obtenus ont été calcinés à 250 °C pour le CrAl-MCM-41 et à 450 °C pour le FeAl-MCM-41, et analysés par différentes techniques physicochimiques (XRF, DRX, BET, FTIR, MEB/EDX, ATG/ATD et spectroscopie Raman). Les matériaux ainsi préparés sont testés dans une réaction d'oxydation d'alcool primaire (hexanol-1). Le test de la réutilisation du catalyseur et le mécanisme proposé de l'oxydation d'hexanol-1 par notre catalyseur en présence du peroxyde d'hydrogène ont également été étudiés.

#### 4.1. Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de fer

##### 4.1.1. Analyse par Fluorescence X

Une analyse par Fluorescence X a été effectuée pour les deux catalyseurs du type Al-MCM-41 incorporés au fer par la méthode d'imprégnation humide (5%) ou par synthèse directe (Si/Fe = 16), afin de déterminer leur composition chimique. Le tableau 4.1 regroupe la teneur des différents éléments chimiques présents dans chaque matériau. Sa composition chimique est exprimée en pourcentage massique d'oxyde métallique. L'examen du tableau 4.1 montre que l'oxyde de silicium est le constituant majeur pour les deux solides étudiés (> 80 %).

Tableau 4. 1 : La composition chimique du matériau aluminosilicate Al-MCM-41 incorporé au fer selon deux procédés de synthèses

<b>Echantillons</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Cl</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>NiO</b>
Fe(N)/Al-MCM-41(5%)	88,142	4,174	7,346	0,117	0,084	0,124	0,013
Fe(N)-AlMCM-41(16)	88,097	3,674	8,008	0,105	0,017	0,093	0,006

##### 4.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X aux bas et larges angles des catalyseurs à base de nitrate ou de citrate de fer (III) préparés par synthèse directe ou par imprégnation sont représentés sur les figures ci-dessous (4.1 et 4.2). Les différents paramètres obtenus par analyse diffraction des rayons X à bas angle tels que les distances inter-réticulaires  $d_{100}$  et les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau 4.2 et dans les figures 4.1A et 4.2A.

Les distances inter-réticulaires correspondant aux plans indexés (100), (110) et (200) sont détectables sur les diffractogrammes des catalyseurs FeN/Al-MCM-41 et

FeC/Al-MCM-41 où le fer est introduit par imprégnation (figures 4.1A, 4.2A). Le spectre DRX de ces catalyseurs montre que la structure est conservée lors de l'incorporation de précurseur nitrate ou citrate de fer par imprégnation dans le solide Al-MCM-41, ce qui prouve que la structure hexagonale est bien ordonnée. Ceci se traduit par le fait que l'incorporation du fer par la méthode d'imprégnation ainsi que la nature du précurseur n'affecte pas la structure hexagonale du matériau Al-MCM-41.

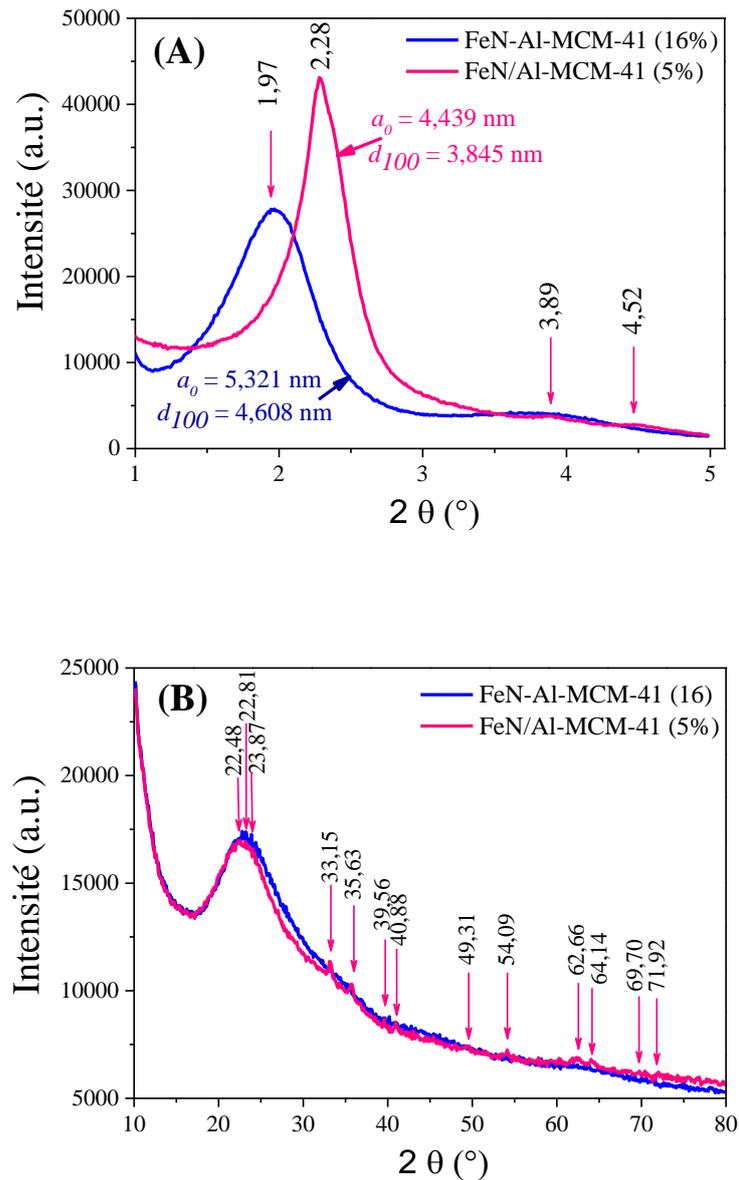


Figure 4. 1 : Diffractogrammes des catalyseurs Fe(N)/Al-MCM-41(5%) et Fe(N)-Al-MCM-41(16) à base de précurseur nitrate de fer

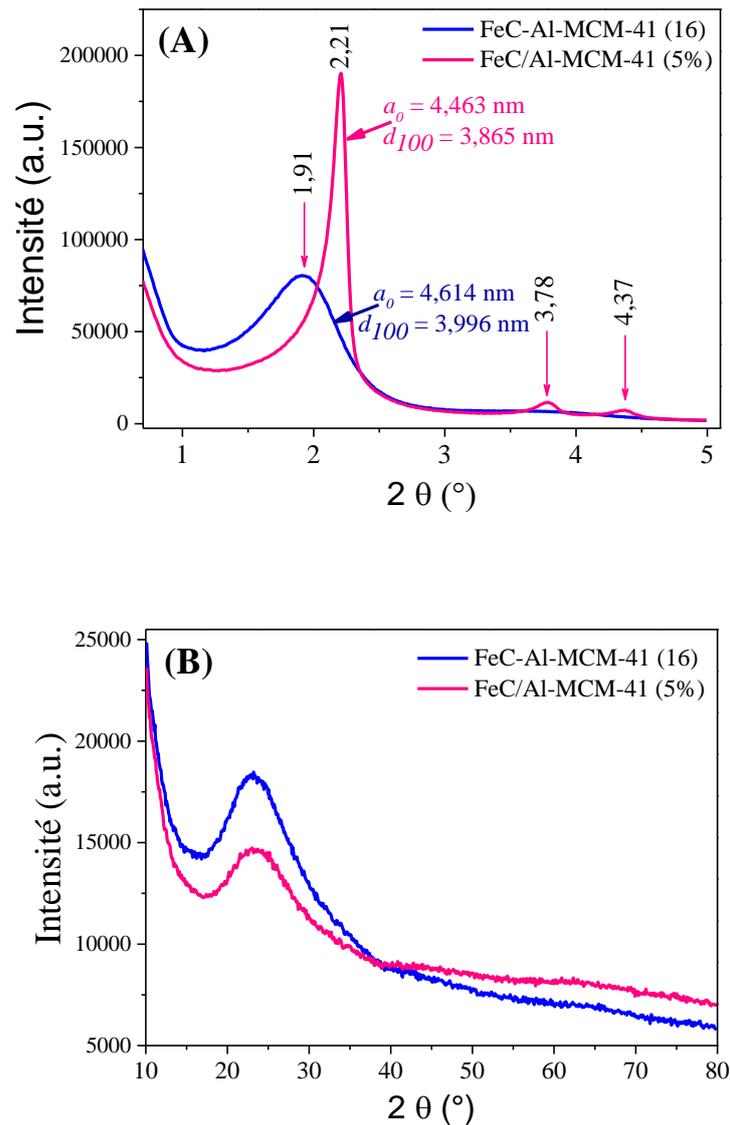


Figure 4. 2 : Diffractogrammes des catalyseurs Fe(C)/Al-MCM-41(5%) et Fe(C)-Al-MCM-41(16) à base de complexe citrate de fer

Cependant, comme le montre dans les figures (4.1A et 4.2A), le pic de réflexion principale (100) du solide préparé par synthèse directe est devenu moins intense et plus large par rapport au solide préparé par imprégnation. Bien que les catalyseurs FeN/Al-MCM-41 et FeC/Al-MCM-41 aient conservé leur structure de MCM-41 après l'imprégnation du fer, une certaine distorsion a été observée lors de l'introduction de précurseur de fer dans le gel de départ par synthèse directe (figures 4.1A, 4.2A), comme en témoigne l'élargissement du premier pic de diffraction dans les diffractogrammes de rayons X. En conséquence, l'incorporation des particules de fer par synthèse directe dans la charpente Al-MCM-41 conduit à l'effondrement partiel de la structure ainsi que du

blocage de certains mésopores. Ceci montre que l'incorporation de fer par synthèse directe dans le matériau Al-MCM-41 a un effet néfaste sur la structure mésoporeuse.

Les diffractogrammes obtenus des catalyseurs analysés dans l'intervalle de 10 à 80° sont représentés sur les figures (4.1B et 4.2B). Dans le cas du catalyseur FeN/Al-MCM-41 imprégné à 5 %, une série de pics à faibles intensités pour des valeurs de  $2\theta$  égales à 33,2°, 35,6°, 40,8°, 49,3°, 54,0°, 62,6° et 64,1°, sont clairement observées, qui sont attribuées aux cristallites Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces pics correspondent respectivement aux réflexions de (104), (110), (113), (024), (116), (214) et (300) de la phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [160]. Ceci s'explique par le fait que les particules de fer ont été incorporées dans le réseau de MCM-41 en coordination tétraédrique. À l'inverse, le diffractogramme de Fe(N)-Al-MCM-41 où le fer est introduit par synthèse directe révèle l'absence totale de ces pics (figure 4.1B), probablement due à la méthode d'incorporation de Fe dans la matrice Al-MCM-41, ce qui confirme que les espèces de Fe incorporées à l'intérieur de la charpente. De plus, ceci suggère que les espèces de fer sont fortement dispersées dans la charpente aluminosilicate.

Par ailleurs, il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics de diffraction dans le catalyseur Fe(C)-MCM-41 (figure 4.2B), ce qui signifie qu'il n'y a pas de création d'une nouvelle espèce cristallisée après l'incorporation de précurseur citrate de fer dans la structure de Al-MCM-41 par les deux méthodes de synthèse. Ce qui indique que la plupart des espèces de Fe devraient être incorporées de manière homogène dans le réseau du Al-MCM-41 [82, 161]. Ceci suggère que le caractère amorphe des diffractogrammes de ces matériaux peut signifier une bonne dispersion du fer dans la charpente MCM-41.

En outre, dans le cas d'une imprégnation par le nitrate de fer, la phase oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est observable, alors que dans le cas d'imprégnation par le citrate de fer, aucune diffraction n'a été observée. Ceci peut probablement dû à la phase d'oxyde de fer générée est composée de cristallites de très petite taille, donc indétectables par DRX. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Charmot et van den Brink [162, 163], qui constatent que l'utilisation de citrate de fer en tant que précurseurs conduit à l'obtention de la phase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite), tandis que l'utilisation de sels simples comme le nitrate conduits à la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hématite). Par conséquent, la nature de l'oxyde de fer formée lors du dépôt sur la charpente Al-MCM-41 est fortement influencée par la nature du ligand ancillaire du fer utilisé lors de son insertion par imprégnation.

#### 4.1.3. Etude d'adsorption-désorption d'azote (BET)

L'adsorption/désorption d'azote est une technique permettant de caractériser la porosité du matériau étudié, et en particulier de déterminer sa surface spécifique, son volume poreux, ainsi que le diamètre des pores. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des catalyseurs du type Al-MCM-41 où le nitrate de fer est introduit par imprégnation ou par synthèse directe sont représentées sur la figure 4.3. Les résultats des propriétés texturales des catalyseurs préparés par imprégnation ou par synthèse directe sont regroupés dans le tableau 4.2.

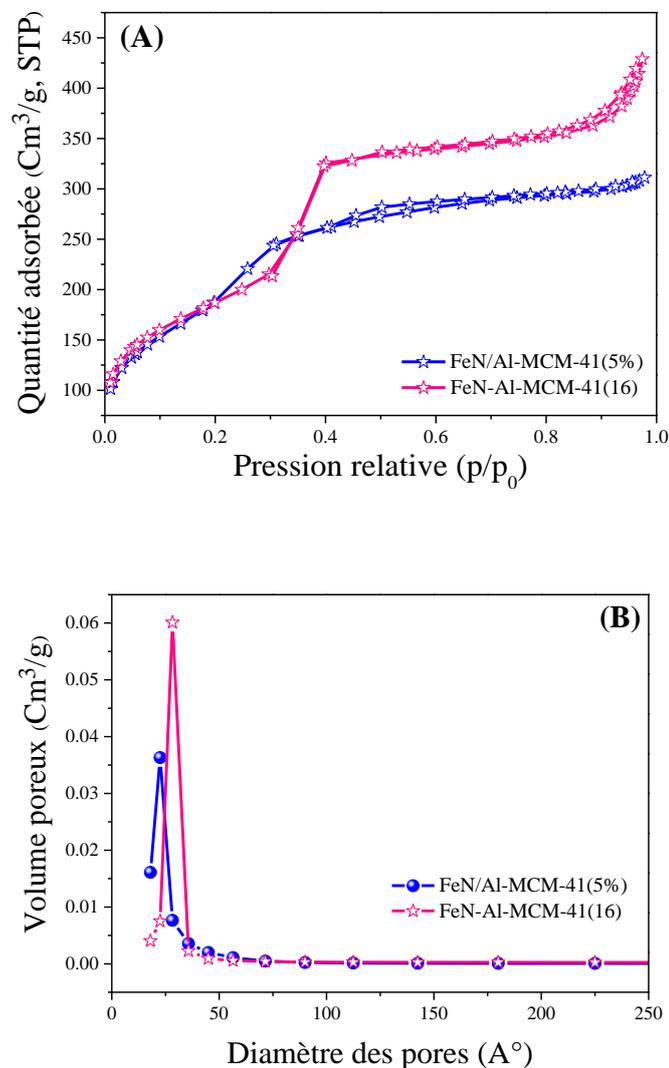


Figure 4. 3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de taille des pores (B) des deux catalyseurs

Selon la classification IUPAC, les tracés des isothermes sont du type IV avec des boucles d'hystérésis ont été observés pour Fe(N)/Al-MCM-41(5%) et Fe(N)-Al-MCM-41(16), ce qui suggère que les deux catalyseurs sont caractéristiques du matériau mésoporeux [131]. Une variation de l'isotherme entre 0,3 et 0,5 en  $P/P_0$  indique un phénomène de condensation capillaire dans les pores, traduite par la présence de la boucle d'hystérésis du type H4.

La surface spécifique des catalyseurs (Fe(N)-Al-MCM-41(16), Fe(N)/Al-MCM-41(5%)) est diminuée lors de l'incorporation du fer dans le gel ou par imprégnation. En effet, la surface spécifique passe de  $998 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour le MCM-41 à  $733 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour le Fe(N)/Al-MCM-41(5%) préparé par imprégnation, et à  $667 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour le Fe(N)-Al-MCM-41(16) préparé par synthèse directe. Ceci peut être expliqué par la présence des particules de fer au sein des pores et dans les parois de ces solides.

Tableau 4. 2 : Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux à base de fer

Catalyseur	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_P$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$D_P^a$ (nm)	$d_{100}^b$ (nm)	$a_0^c$ (nm)	$e^d$ (nm)
MCM-41	998	0,380	3,400	3,549	4,098	0,698
Al-MCM-41	969	0,350	3,000	3,321	3,835	0,835
Fe(N)/Al-MCM-41(5%)	733	0,481	2,621	3,845	4,439	1,818
Fe(N)-Al-MCM41(16)	667	0,663	3,359	4,608	5,321	1,962

<sup>a</sup> Diamètre des pores ( $D_p$ )

<sup>b</sup>  $d_{100}$  : Distance inter-réticulaire de réflexion (100).

<sup>c</sup> Paramètre de maille :  $a_0 = 2 \times d_{100}/\sqrt{3}$

<sup>d</sup> Épaisseur des parois :  $e = a_0 - D_p$  [132].

Le tableau 4.2 montre que l'épaisseur des murs pour les deux catalyseurs préparés est supérieure à celle du matériau purement silicique MCM-41, ce qui va lui conférer une meilleure stabilité hydrothermique faisant un catalyseur potentiel dans l'oxydation en phase liquide.

#### 4.1.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du modèle JASCO FT/IR-4100.

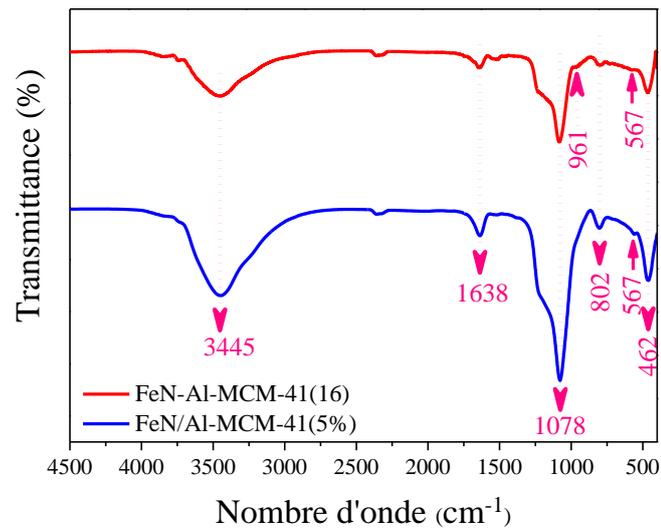


Figure 4. 4 : Spectres IR-TF des catalyseurs à base de précurseur simple (nitrate de fer)

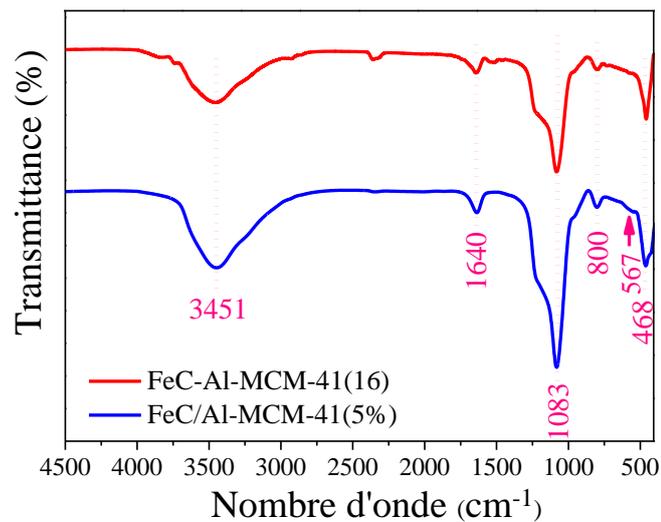


Figure 4. 5 : Spectres IR-TF des catalyseurs à base de complexe citrate de fer

Les spectres infrarouges des catalyseurs du type Al-MCM-41 incorporé par le nitrate ou le citrate de fer (III) par les deux voies de synthèses (imprégnation humide ou synthèse directe) sont représentés sur les figures 4.4 et 4.5. L'allure des spectres des différents catalyseurs préparés est similaire à celle de MCM-41 (figure 3.7, chapitre 3).

Une bande large d'absorption vers  $3230\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  est observée dans tous les spectres IR des catalyseurs à base de fer (figure 4.4 et 4.5). Cette bande est attribuée à l'élongation de la liaison  $\text{-OH}$  de l'eau et des groupes silanols ( $\text{Si-OH}$ ) de surface [81,

164]. La bande de vibration observée au voisinage de  $1637\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la déformation hors du plan de la molécule d'eau [81]. En outre, une bande très intense centrée autour de  $1078\text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande d'élongation asymétrique du groupe Si-O-Si et une autre bande de vibration faiblement intense à  $800\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation symétrique du groupe Si-O-Si [133]. En comparons ces bandes avec celle de Al-MCM-41 (figure 3.6, chapitre 3), la bande d'élongation asymétrique de Al-MCM-41 a été déplacée vers la fréquence plus élevée de  $1069\text{ cm}^{-1}$  à  $1078$  et  $1083\text{ cm}^{-1}$ , respectivement lors de l'incorporation de nitrate ou de citrate de fer (III) dans le matériau Al-MCM-41. Ce déplacement pourrait être dû éventuellement, à la substitution isomorphe des espèces de silicium tétravalent  $\text{Si}^{4+}$  (rayon  $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,41\text{ \AA}$ ) par les espèces de fer trivalent  $\text{Fe}^{3+}$  (rayon  $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,63\text{ \AA}$ ) dans la charpente. En effet, le poids atomique du fer est supérieur à celui du Si et la longueur de la liaison Fe-O ( $0,197\text{ nm}$ ) est supérieure à celle du Si-O ( $0,161\text{ nm}$ ). Ceci indique que le fer est incorporé avec succès dans la structure de Al-MCM-41 ainsi des liaisons Fe-O-Si ont été formés.

Les spectres infrarouges de ces solides montrent une bande faiblement intense à  $567\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au vibration d'élongation de la liaison Fe-O [165, 166]. Cette bande montre clairement la présence du fer dans le réseau de la charpente Al-MCM-41. De même, Une bande faiblement intense a été observée à  $961\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au vibration d'élongation de Si-O-M (Al où Fe) ou Si-OH [19, 127]. Cette bande est clairement observée sur l'échantillon préparé par synthèse directe.

#### 4.1.5. Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, comme la spectroscopie infrarouge, donne accès aux niveaux rotationnels et vibrationnels de la molécule. Elle est complémentaire de la spectroscopie infrarouge. De plus, elle permet de compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Dans le cadre de ce travail, les analyses par spectroscopie Raman ont été faites à l'aide de deux sources de longueur d'onde d'excitation de laser : UV ( $323\text{ nm}$ ) et visible IR ( $633\text{ nm}$ ). Au cours de cette étude, la meilleure configuration pour le catalyseur Fe(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe a été obtenue avec une longueur d'onde d'excitation de  $325\text{ nm}$ . La source monochromatique utilisée est un laser He-Cd de puissance d'environ  $32\text{ mW}$  à  $2400\text{ traits/mm}$ . Le spectre Raman obtenu dans une gamme spectrale comprise entre  $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  est représenté sur la figure 4.6. Dans le cas du catalyseur Fe(N)/Al-MCM-41 préparé par imprégnation, la meilleure configuration

a été obtenue avec une longueur d'onde d'excitation de 633 nm (figure 4.7). La source monochromatique utilisée est un laser Hélium Néon (He-Ne) de puissance d'environ 32 mW à 1800 traits/mm.

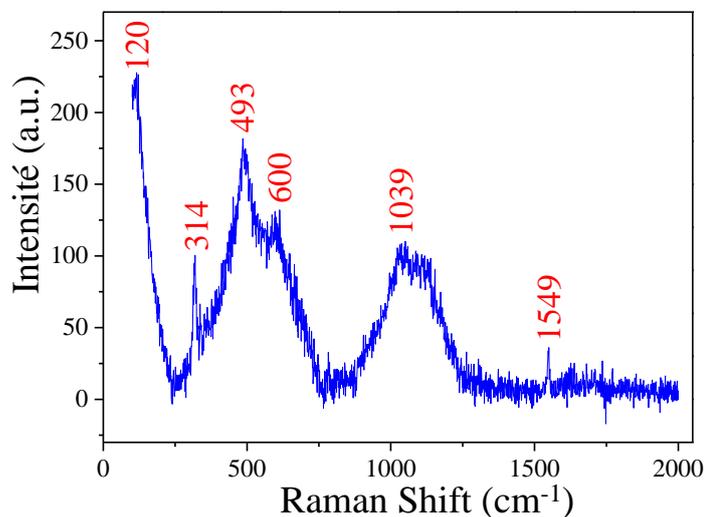


Figure 4. 6 : Spectre Raman du catalyseur Fe(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe

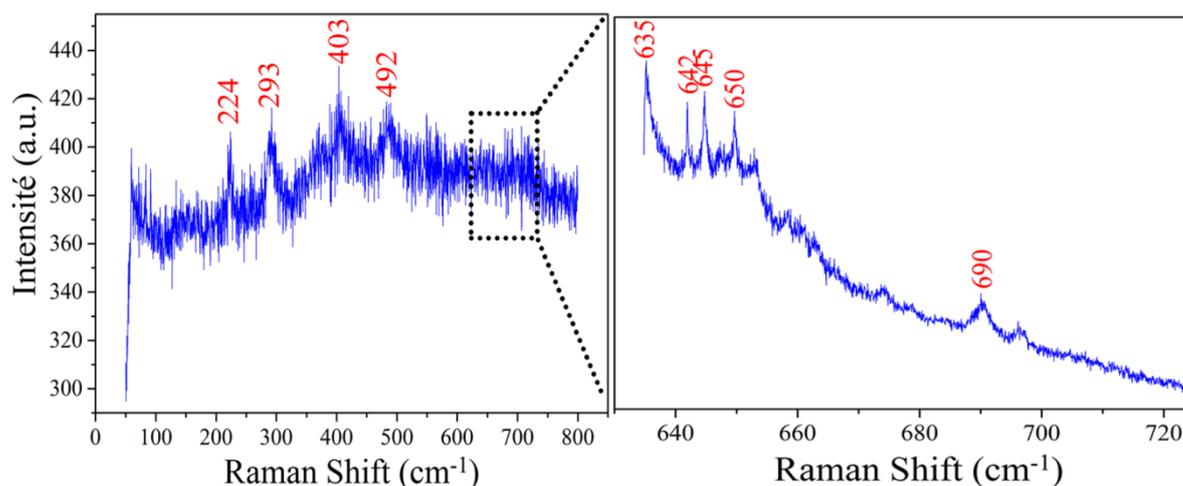


Figure 4. 7 : Spectre Raman du catalyseur Fe(N)/Al-MCM-41 préparé par imprégnation

Une bande large et plus intense a été observée à environ  $493 \text{ cm}^{-1}$  (figure 4.6 et 4.7). Cette bande est attribuée aux modes de vibration d'élongation symétrique de Fe-O-Si [167]. Pour le catalyseur Fe(N)-Al-MCM-41 où le fer est introduit par synthèse directe (figure 4.6), une large bande Raman a été observée à  $1039 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique de Fe-O-Si. Cette bande est attribuée aux espèces de fer tétraédrique isolé dans la charpente d'aluminosilicate [167, 168].

Selon la figure 4.7, le spectre Raman du catalyseur Fe(N)/Al-MCM-41 montre la présence de deux bandes Raman environ 293 et 403  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la phase ferrite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [157]. Autrement, une seule bande Raman à 314  $\text{cm}^{-1}$  est clairement observée dans le spectre Raman du catalyseur Fe(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe (figure 4.6), attribuée à la présence d'une phase ferrite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ceci confirme que le fer est inséré dans la charpente mésoporeuse. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X.

#### 4.1.6. Analyses MEB/EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique efficace qui permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la texture des poudres. L'analyse MEB couplée à une analyse EDX (analyse par rayons X à dispersion d'énergie) permet d'identifier les éléments dans les couches supérieures de l'échantillon et de quantifier leurs pourcentages respectifs. Les images de microscopie électronique à balayage obtenues sont présentées dans les figures 4.8 et 4.9.

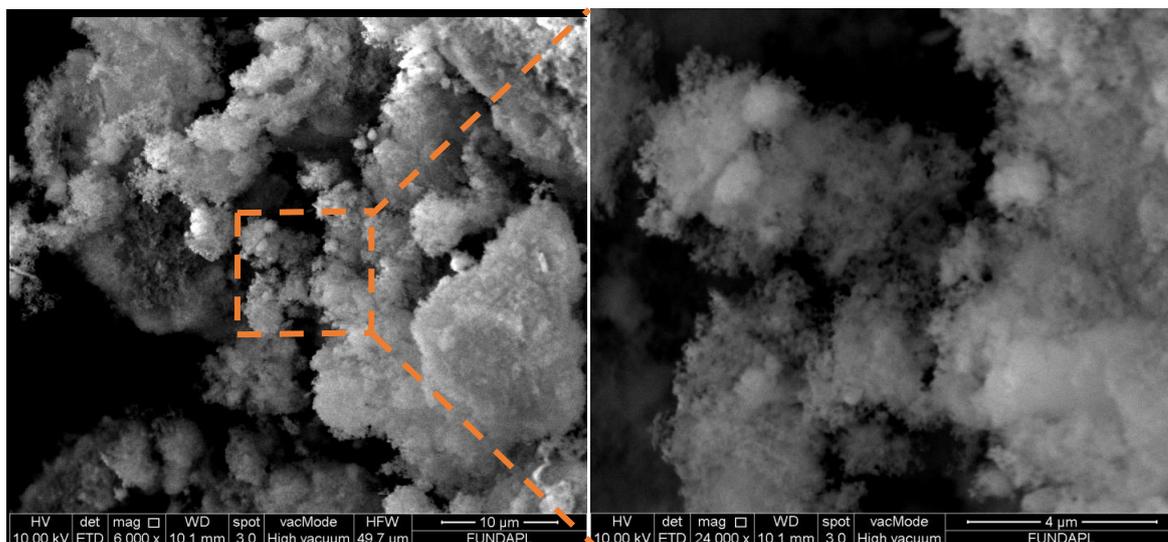


Figure 4. 8 : Clichés MEB du catalyseur Fe(N)-Al-MCM-41(16) préparé par synthèse directe

Selon la figure 4.8, des agglomérats ont été observés dans les images MEB du catalyseur Fe(N)-Al-MCM-41(16) où le fer est introduit directement dans le réseau aluminosilicate Al-MCM-41. En effet, l'uniformité des particules, ainsi que la morphologie sphérique n'ont pas été observées dans ce type de catalyseur préparé par synthèse directe. La différence dans les images MEB des deux catalyseurs (figure 4.8 et

4.9) montre que l'incorporation du fer directement dans le gel peut modifier considérablement la structure morphologique de la surface du matériau Al-MCM-41. Ces résultats sont en accord avec les observations par DRX.

Dans le cas de FeN/Al-MCM-41 (5%), les particules présentent une morphologie sphérique avec des tailles de particules différentes (figure 4.9). Ceci confirme que la structure ordonnée mésoporeuse est conservée lors de l'incorporation du fer par la méthode d'imprégnation. Au contraire, l'incorporation du fer par synthèse directe affecte la structure mésoporeuse.

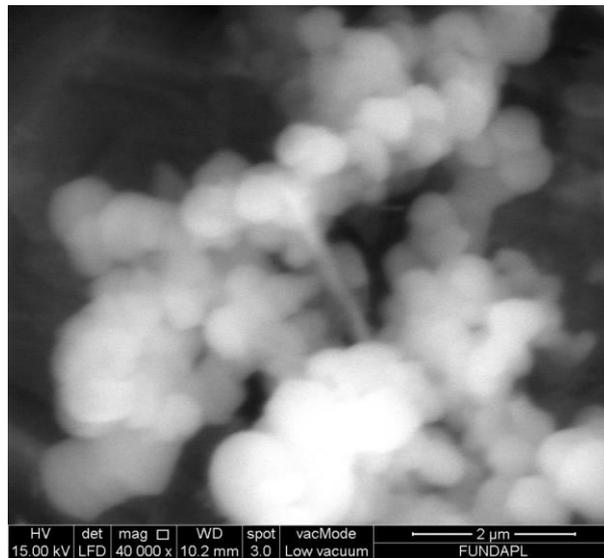


Figure 4. 9 : Cliché MEB du catalyseur Fe(N)/Al-MCM-41(5%) préparé par imprégnation

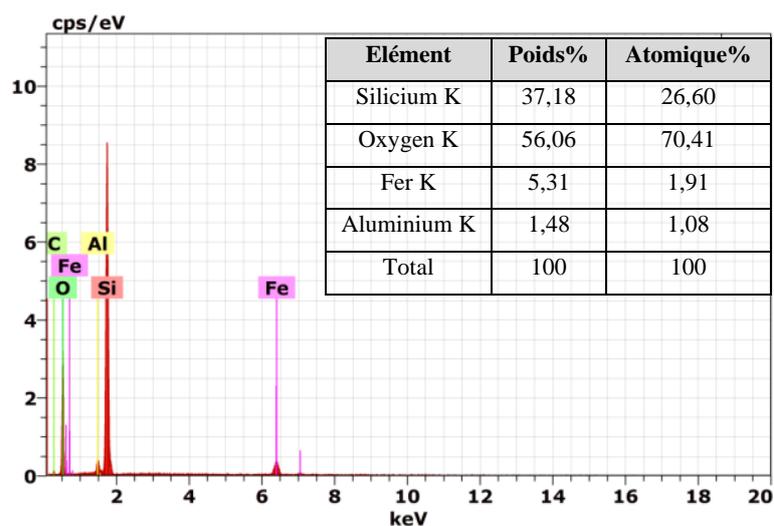


Figure 4. 10 : Spectre EDX des éléments présents sur la surface de Fe(N)-Al-MCM-41(16) préparé par synthèse directe

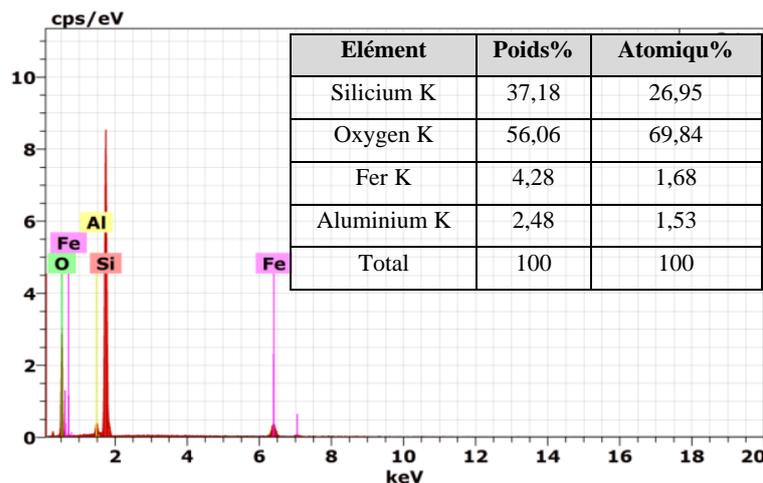


Figure 4. 11 : Spectre EDX des éléments présents sur la surface de Fe(N)/Al-MCM-41(5%) préparé par imprégnation

Les spectres d'analyse EDX (figure 4.10 et 4.11) montrent clairement la présence des éléments chimiques tels que le fer, le silicium, l'oxygène, le carbone et l'aluminium. Ceci confirme bien l'insertion avec succès du fer dans la matrice Al-MCM-41.

## 4.2. Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de chrome

### 4.2.1. Analyse par Fluorescence X

L'analyse de la composition chimique par Fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants du matériau mésoporeux en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques. Le tableau 4.3 regroupe les résultats d'analyse de la composition chimique des matériaux mésostructurés de type Al-MCM-41 incorporés au chrome par synthèse directe ( $Si/Cr = 16$ ) ou par imprégnation (5 %). L'examen du tableau 4.3 montre que l'oxyde de silicium est le constituant majeur pour l'ensemble de ces matériaux synthétisés.

Tableau 4. 3 : La composition chimique du matériau mésostructuré incorporé au chrome

Echantillons	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO
CrN-MCM-41(5%)	91,915	-	7,689	0,030	0,149	0,084	0,128	0,005
CrN/Al-MCM-41(5%)	87,608	4,237	7,757	0,090	0,133	0,019	0,144	0,012
CrN-Al-MCM-41(16)	87,659	3,825	8,006	0,083	0,136	0,073	0,159	0,059

#### 4.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X aux bas angles ( $1^\circ$  à  $8^\circ$ ) du catalyseur Cr(N)/Al-MCM-41 préparé par imprégnation et des catalyseurs Cr(N)-Al-MCM-41 et Cr(acac)-Al-MCM-41 préparés par synthèse directe sont représentés sur les figures 4.13 et 4.14. Les différents paramètres obtenus par analyse diffraction des rayons X à bas angle tels que les distances inter-réticulaires  $d_{100}$  et les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau 4.4.

Ulagappan et al [169] ont synthétisé des matériaux mésoporeux de type Cr-MCM-41 à partir de deux précurseurs différents : l'oxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ) et nitrate de chrome ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ). Les résultats obtenus montrent que les matériaux synthétisés par l'oxyde de chrome possèdent du chrome (VI) et une petite proportion de Cr(III) tandis que ceux synthétisés par nitrate de chrome ne possèdent que du chrome (III). Toutefois, les deux matériaux Cr-MCM-41 ne montrent, après calcination à  $600^\circ\text{C}$ , que la présence de Cr(VI). Sakthivel et al. [104] ont également synthétisé les matériaux mésoporeux du type Cr-MCM-41 avec différents rapports Si/Cr. Les résultats obtenus montrent un faible accroissement du paramètre de maille quand la teneur en chrome dans le gel de synthèse augmente. Ceci a été expliqué par une faible incorporation du chrome dans la matrice mésoporeuse MCM-41 due à la substitution des ions Si(IV) par des ions de Cr(III) plus larges doit entraîner un accroissement significatif du paramètre de maille. Les mêmes auteurs, ont montré que les ions chrome sont stabilisés via les groupes silanol (figure 4.12) d'une manière similaire à celle rapportée dans le cas du matériau Cr-MCM-48.

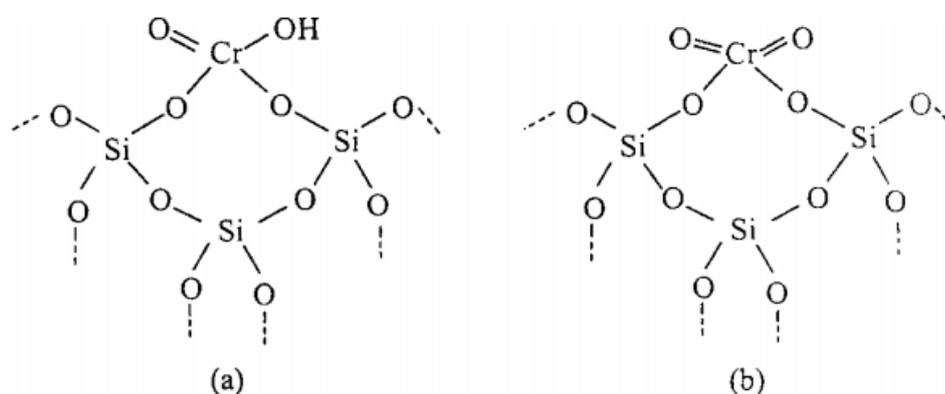


Figure 4. 12 : Stabilisation des ions chrome via les groupes silanol [104]

Il a été suggéré que les espèces monochromates existent principalement sur le matériau Cr-MCM-41 préparé par synthèse directe, tandis que plusieurs types d'espèces de chromates (monochromates et les polychromates) existent sur le matériau Cr-MCM-41 préparé par la méthode d'échange d'ions dans la matrice [158]. D'autres travaux ont montré que le Cr-Al-MCM-41 synthétisé présente une couleur verte qui vire au jaune après calcination. Sachant que, la couleur verte est due à la présence du chrome (III) en coordination octaédrique ( $\text{Cr}^{3+}$ ), alors que la couleur jaune provient de la présence des ions  $\text{Cr}^{6+}$  chromates et/ou polychromates en coordination tétraédrique [104, 106]. À cet effet, dans notre travail nous avons choisi une calcination des catalyseurs à base du chrome à une température de 250 °C afin d'éviter la formation des ions  $\text{Cr}^{6+}$  chromates et/ou polychromates. Les catalyseurs obtenus calcinés à cette température sont de couleur verte. Nous avons choisi cette procédure de traitement thermique dans le but d'améliorer les performances catalytiques de la réaction d'oxydation.

Dans notre cas, le diffractogramme du catalyseur CrN/Al-MCM-41 préparé par imprégnation montre une structure hexagonale bien ordonnée grâce à la présence des pics caractéristiques du matériau mésoporeux (figure 4.13), à savoir le pic principal (100) plus intense accompagné par d'autres pics de faibles intensités de réflexions (110), (200) et (210). Pour le catalyseur CrN-Al-MCM-41, les pics caractéristiques (110) et (200) sont légèrement visibles ainsi qu'une légère diminution de l'intensité du pic principal (100), lors de l'introduction directe de nitrate de chrome dans le support Al-MCM-41 (figure 4.14). Cela prouve que la structure hexagonale de ce matériau est conservée mais moins ordonnée. Par ailleurs, un paramètre de maille plus élevé a été observé lors de l'incorporation du chrome (tableau 4.4). Ceci s'explique par le fait que les cations du Cr(III) plus large (0,76 Å) que celui de Si (0,41 Å), ont été incorporés dans le matériau aluminosilicate.

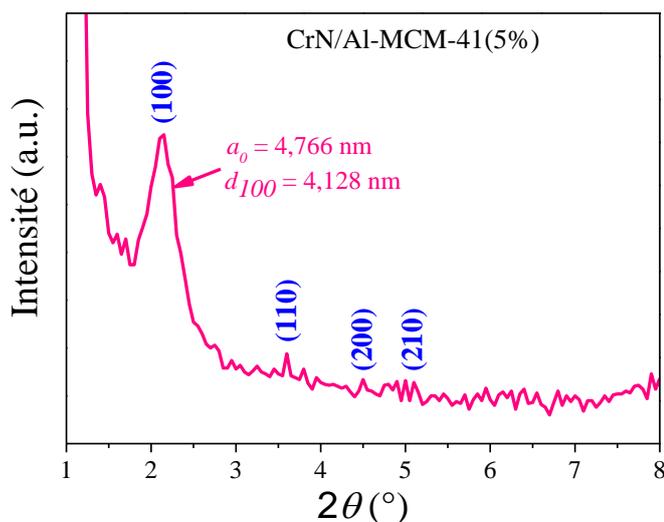


Figure 4. 13 : Diffractogramme du catalyseur Cr(N)/Al-MCM-41 préparé par imprégnation

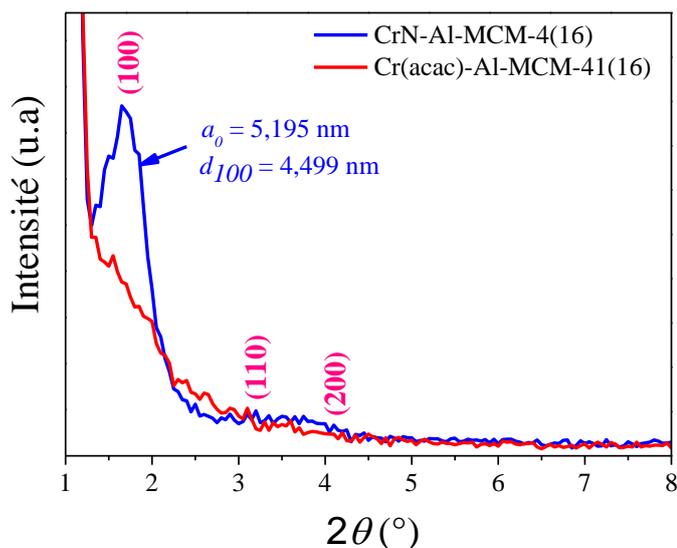


Figure 4. 14 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de nitrate ou de complexe de chrome préparés par synthèse directe

Dans le cas du catalyseur Cr-Al-MCM-41 où le complexe acétylacétonate de chrome préparé par synthèse directe, il apparaît clairement la disparition du pic principal dû à la réflexion (100) ainsi que la disparition des deux autres pics qui correspondent aux réflexions (110) et (210). Ce diffractogramme indique que ce matériau n'est pas ordonné et ne possède plus de mésopores disposés en symétrie hexagonale (figure 4.14). En conséquence, l'introduction du complexe acétylacétonate de chrome dans le gel par

synthèse directe conduit à une distorsion de l'ordre de la structure mésoporeuse. Ce résultat indique que le complexe de chrome est situé à l'intérieur des canaux de la structure mésoporeuse. Ceci suggère que l'incorporation du complexe de chrome affecte l'organisation de la phase hexagonale du matériau Al-MCM-41.

Selon la figure 4.15, il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics de diffraction dans les diffractogrammes à large angles, ce qui explique que le chrome est bien dispersé sur la surface mésoporeuse. Ceci indique que les particules de chrome devraient être incorporées de manière homogène dans le réseau de Al-MCM-41.

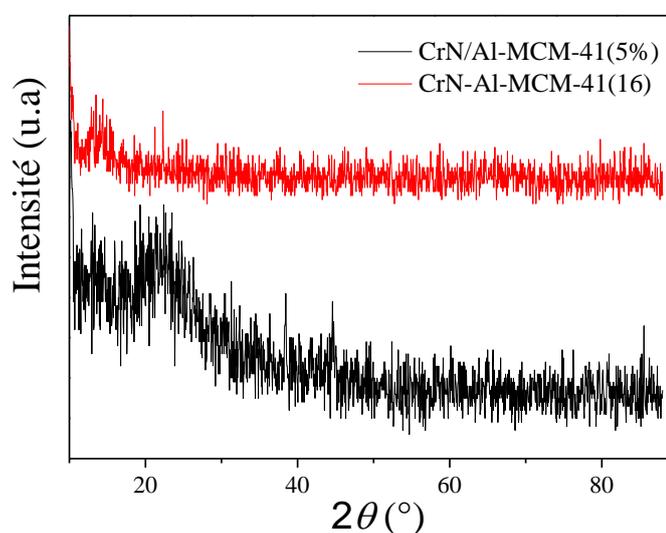


Figure 4. 15 : Diffractogrammes à large angles des catalyseurs Cr(N)-Al-MCM-41(16) et Cr(N)/Al-MCM-41(5%)

Il est difficile de confirmer avec précision la présence de chrome incorporé ainsi que la présence de cristallites  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec une faible taille de cristaux par analyse DRX. Afin de répondre à ces interrogations, une analyse par spectroscopie Raman a été effectuée.

#### 4.2.3. Etude d'adsorption-désorption d'azote (BET)

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs sont représentées sur les figures 4.16 et 4.17. Les valeurs de la taille des pores, le volume des pores et la surface spécifique des catalyseurs à base de chrome sont rassemblés dans le tableau 4.4.

Selon la classification IUPAC, les isothermes obtenues des deux catalyseurs sont du type IV, caractéristique d'une texture mésoporeuse [131]. Les matériaux ayant subi une modification de la surface par incorporation du chrome présentent une diminution de la surface spécifique. En effet, la surface spécifique passe de 998 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour MCM-41 à 551 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour le Cr(N)/Al-MCM-41(5 %) où le chrome est introduit par imprégnation. Ceci peut être expliqué par la présence des particules de chrome au sein des pores et dans les parois de ce solide.

Tableau 4. 4 : Caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux à base de chrome

Catalyseur	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_P$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$D_P^a$ (nm)	$d_{100}^b$ (nm)	$2\theta$ (°)	$a_0^c$ (nm)	$e^d$ (nm)
MCM-41	998	0,380	3,400	3,549	1,57	4,098	0,698
Al-MCM-41	969	0,350	3,000	3,321	2,30	3,835	0,835
Cr(N)-Al-MCM-41(16)	377	0,363	3,035	4,499	1,64	5,195	2,159
Cr(N)/Al-MCM-41(5%)	551	0,537	3,689	4,128	2.13	4,766	1,077

<sup>a</sup> Diamètre des pores ( $D_p$ )

<sup>b</sup>  $d_{100}$  : Distance inter-réticulaire de réflexion (100).

<sup>c</sup> Paramètre de maille ( $a_0$ ) :  $a_0 = 2 \times d_{100}/\sqrt{3}$

<sup>d</sup> Épaisseur des parois ( $e$ ) :  $e = a_0 - D_p$  [132].

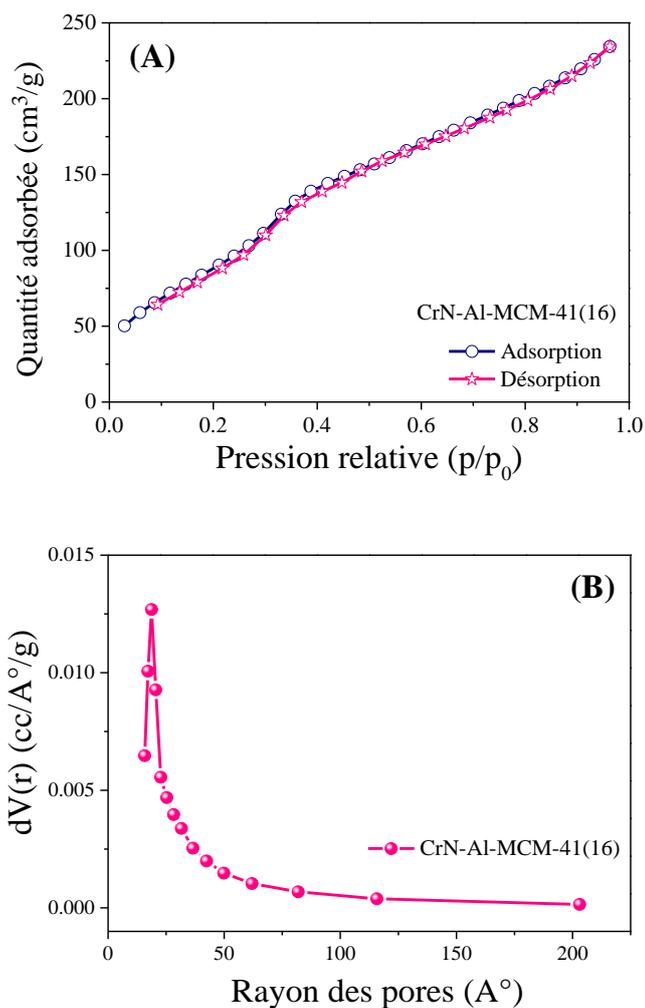


Figure 4. 16 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution de taille des pores (B) du catalyseur Cr(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe

Par ailleurs, lors de l'incorporation du chrome par synthèse directe, une diminution remarquable de la surface spécifique ( $377 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) a été observée, ce qui montre que le chrome est introduit à l'intérieur de la charpente mésoporeuse. Ceci peut s'expliquer par un blocage partiel de la porosité interne par l'introduction des particules de chrome. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats obtenus par analyse DRX.

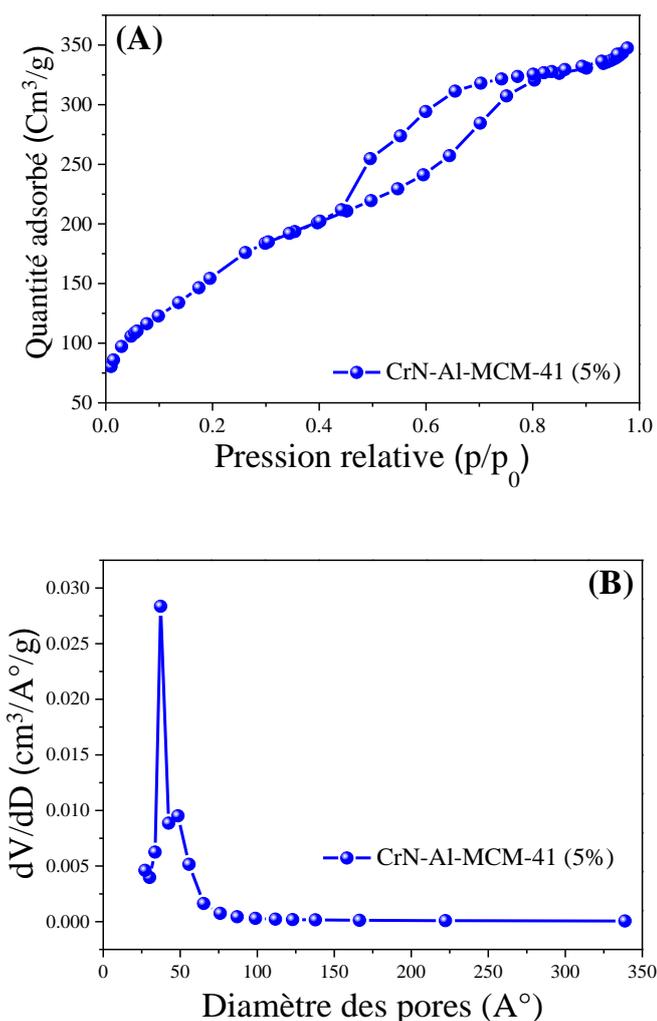


Figure 4. 17 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote (A) et le rayon des pores (B) du catalyseur Cr(N)/Al-MCM-41 préparé par imprégnation

En outre, l'épaisseur des murs de Cr(N)-Al-MCM-41(16) est supérieure à ceux des matériaux mésoporeux MCM-41 et Fe-MCM-41 (tableau 4.2, 4.4), ce qui va conférer au matériau Cr(N)-Al-MCM-41(16) une meilleure stabilité hydrothermique faisant de ce dernier un catalyseur potentiel dans d'oxydation en phase liquide.

#### 4.2.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  et les résultats obtenus des catalyseurs du type Al-MCM-41 incorporé au nitrate ou acétylacétonate de chrome (III) par les deux méthodes (imprégnation humide et synthèse directe) sont représentés sur les figures 4.18 et 4.19.

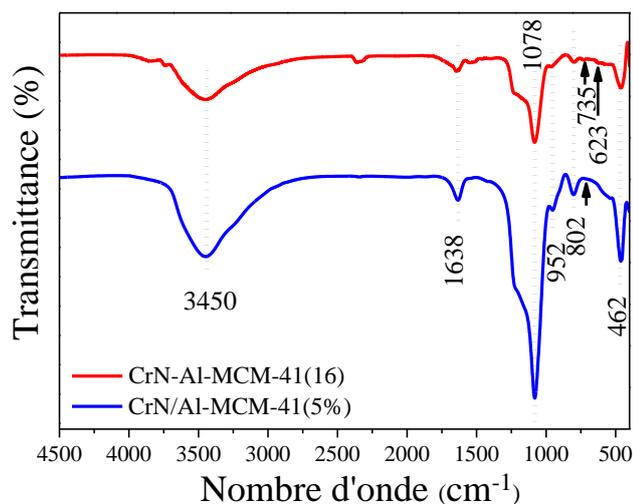


Figure 4. 18 : Spectres IR-TF des solides Cr(N)-Al-MCM-41(16) où le chrome est introduit par synthèse directe et Cr(N)/Al-MCM-41(5 %) où le chrome est introduit par imprégnation humide

Les spectres IRTF des solides étudiés montrent pratiquement les mêmes bandes de vibration d'élongation que celles observées sur le spectre de MCM-41 (figure 3.6, chapitre 3). Une large bande localisée entre 3250 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la liaison  $\text{-OH}$ , de l'eau et des groupes silanols ( $\text{Si-OH}$ ) de surface [81]. En outre, une bande très intense à 1078  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la bande d'élongation asymétrique du groupe  $\text{Si-O-Si}$  et une bande de vibration faiblement intense à 800  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation symétrique du groupe  $\text{Si-O-Si}$  [133]. La bande d'élongation asymétrique du matériau Al-MCM-41 (figure 3.6, chapitre 3) a été déplacée vers une fréquence plus élevée de 1069  $\text{cm}^{-1}$  à 1076 et 1078  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, lors de l'incorporation de complexe de chrome ou de nitrate de chrome dans le matériau Al-MCM-41 (figure 4.18, 4.19). Ceci peut être dû éventuellement, à la substitution isomorphe des ions  $\text{Si(IV)}$  (0,41 Å) par les ions de  $\text{Cr(III)}$  plus large (0,76 Å) dans la charpente. De plus, la longueur de la liaison de  $\text{Cr-O}$  (0,164 nm) est plus longue que celle de  $\text{Si-O}$  (0,161 nm), cette caractéristique peut être cohérente avec l'incorporation probable de Cr dans la charpente de Al-MCM-41.

La bande de vibration observée au voisinage de 1638  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la déformation hors du plan de la molécule d'eau [81]. En outre, une bande faiblement intense a été observée autour de 952 et 960  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations d'élongation de  $\text{Si-O-M}$  (Al où Cr) ou  $\text{Si-OH}$  [19, 127]. Un pic faiblement intense a été observé à 735  $\text{cm}^{-1}$ , est attribué aux bandes du groupe  $\text{Cr=O}$  [107]. De plus, un pic faiblement intense à environ

$623\text{ cm}^{-1}$ , est attribué à l'oxyde de chrome Cr-O de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [170]. Ces pics ont été observés sur le spectre des deux catalyseurs CrN-Al-MCM-41 et Cr(aca)-Al-MCM-41 préparés par synthèse directe. Au contraire, ils sont légèrement visibles sur le spectre du catalyseur préparé par imprégnation.

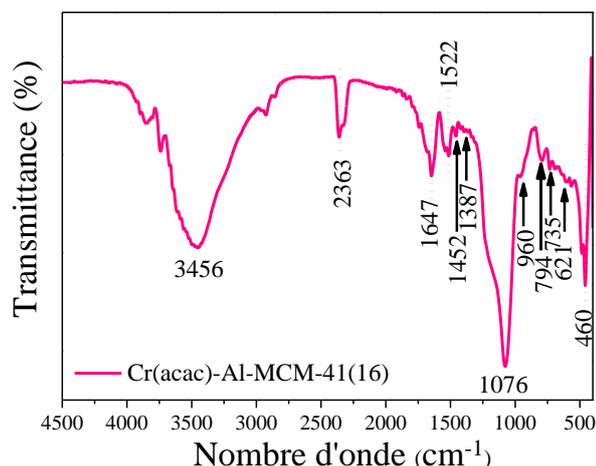


Figure 4. 19 : Spectre IR-TF du solide Cr(acac)-Al-MCM-41 où le complexe de chrome est introduit par synthèse directe

Le spectre IRTF du matériau Cr(acac)-Al-MCM-41 où le complexe acétylacétonate de chrome est introduit par synthèse directe montre la présence des nouvelles bandes caractéristiques du complexe acétylacétonate [171], confirmant ainsi l'insertion de ce complexe dans la charpente du matériau Al-MCM-41 (figure 4.19). Une bande située à  $1522\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration asymétrique des liaisons cycliques C-C. De plus, deux autres bandes sont observées à  $1387$  et  $1452\text{ cm}^{-1}$ , liées à la vibration des liaisons C-H du groupe  $\text{CH}_3$ .

#### 4.2.5. Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse efficace qui permet de compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par la spectroscopie infrarouge. Elle a été utilisée, dans le cas du matériau mésoporeux modifié au métal, pour éventuellement mettre en évidence la présence des oxydes métalliques tels que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ...etc. Les résultats obtenus des catalyseurs où le chrome est introduit par imprégnation ou par synthèse directe, sont représentés dans la figure 4.20.

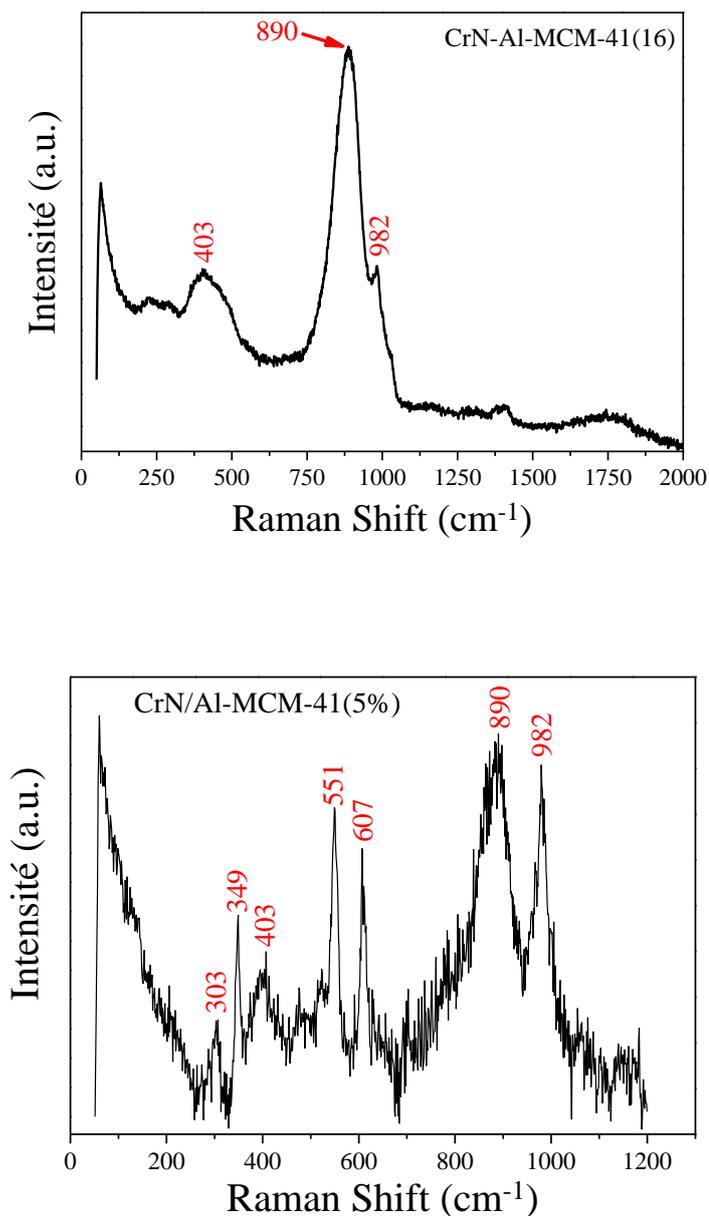


Figure 4. 20 : Spectres Raman des catalyseurs à base de nitrate de chrome

Au cours de cette étude, la meilleure configuration pour les catalyseurs synthétisés à base de chrome a été obtenue avec la longueur d'onde d'excitation de 633 nm (laser He-Ne) à une gamme spectrale comprise entre 100-2000 cm<sup>-1</sup>. En conséquence, dans le cadre de ce travail, notre choix est basé sur la région visible IR Raman ( $\lambda=633$  nm). La source monochromatique utilisée est un laser Hélium Néon (He-Ne) de puissance d'environ 32 mW à 600 traits/mm.

Une bande large et intense d'environ  $890\text{ cm}^{-1}$  a été clairement observée sur les deux catalyseurs préparés par les deux méthodes (figure 4.20), attribuée à la vibration d'élongation des espèces de chromate Cr=O [172]. Ceci est en parfait accord avec celle obtenue par spectroscopie infrarouge. De plus, une large bande à  $403\text{ cm}^{-1}$  a été observée sur les spectres des deux catalyseurs. Cette bande est attribuée au mode de vibration des unités  $\text{CrO}_2$  [173]. En outre, une bande Raman à  $982\text{ cm}^{-1}$  a été également observée sur les deux catalyseurs (CrN/Al-MCM-41 et CrN-Al-MCM-41), représente l'élongation de Cr-O des espèces monochromatiques déshydratées ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) [174, 175].

D'autre part, le spectre Raman de CrN/Al-MCM-41(5%) où le chrome est introduit par imprégnation montre la présence de deux autres bandes à  $303$  et  $551\text{ cm}^{-1}$ , attribuées respectivement au mode de vibration de O-Cr-O et au mode d'élongation symétrique de Cr-O-Cr dans les cristaux  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [173, 175]. Au contraire, ces bandes sont absentes sur le spectre Raman du catalyseur CrN-Al-MCM-41(16) où le chrome est introduit par synthèse directe.

#### 4.2.6. Analyses MEB/EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) est naturellement un des outils le mieux adapté à la caractérisation des échantillons du même type que nos systèmes catalytiques. Afin de confirmer d'une façon directe leurs morphologies, la présence des grains et leur porosité et d'avoir une première estimation des particules obtenues, nous avons effectué une étude par microscopie électronique à balayage. Les images obtenues sont présentées dans les figures 4.21 et 4.22.

On observe sur les clichés MEB réalisés (figures 4.21 et 4.22) que la poudre est constituée de petits et de gros grains de formes sphériques agglomérées et de tailles différentes caractéristiques des matériaux mésoporeux. La morphologie générale des deux catalyseurs reste pratiquement inchangée lors de l'incorporation du chrome, quelle que soit la méthode d'incorporation du métal. Ceci indique que la structure mésoporeuse ordonnée n'est pas affectée après l'incorporation du chrome, elle est toujours conservée.

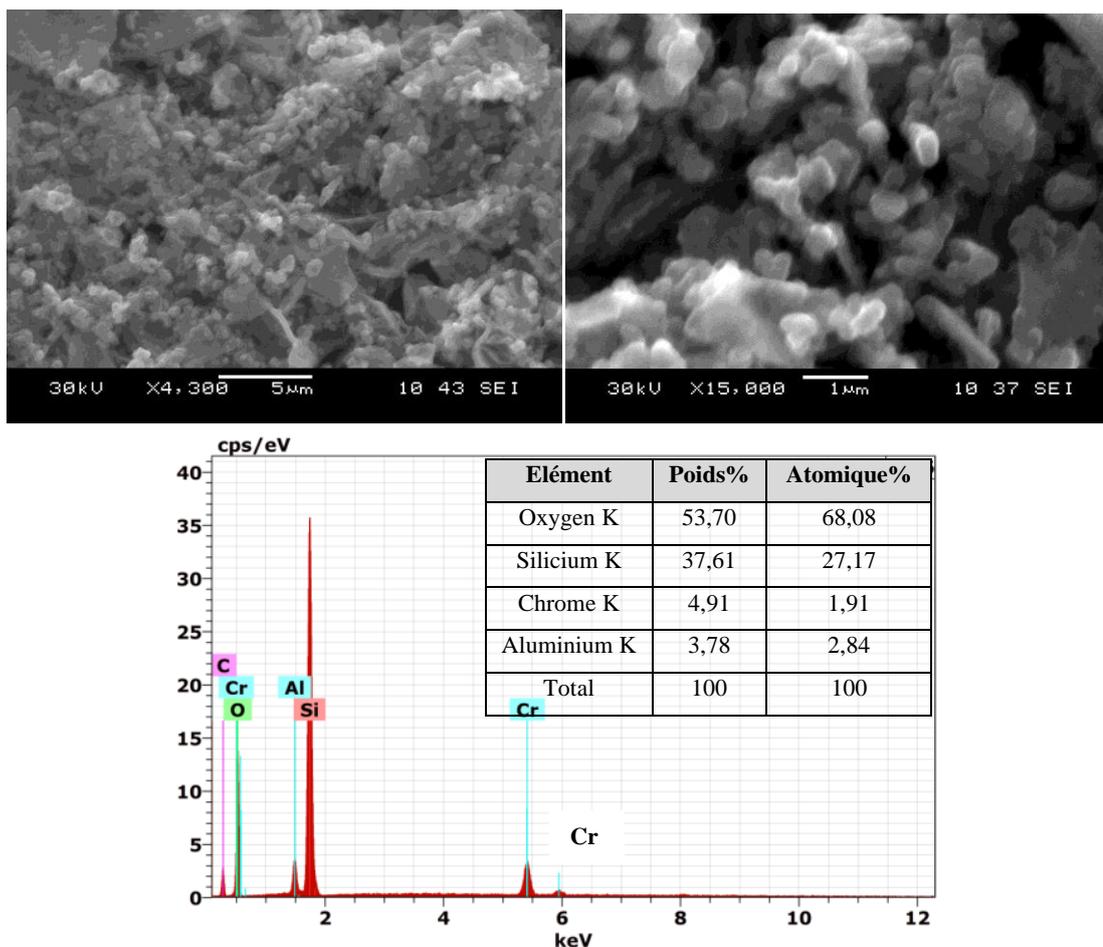


Figure 4. 21 : Clichés MEB et spectre EDX de Cr(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe

Afin d'identifier les éléments contenus dans la poudre synthétisée et déterminer leurs compositions, une analyse chimique a été réalisée. Les spectres EDX montrent clairement la présence de différents éléments tels que le silicium, l'oxygène, le carbone, l'aluminium et le chrome (figures 4.21 et 4.22). La présence du chrome confirme bien l'insertion avec succès de ce dernier dans la matrice mésoporeuse aluminosilicate Al-MCM-41.

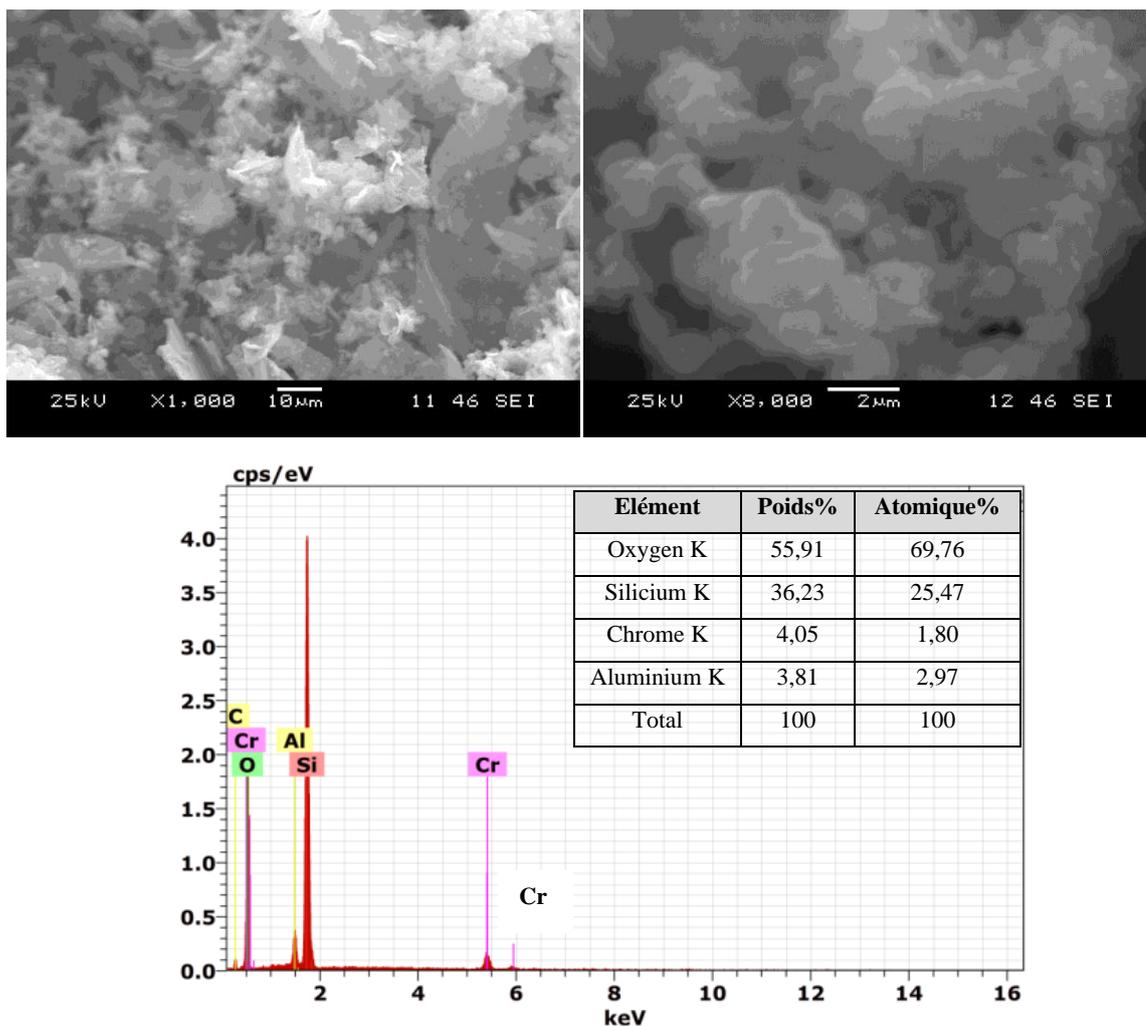


Figure 4. 22 : Clichés MEB et spectre EDX de Cr(N)/MCM-41 préparé par imprégnation

#### 4.2.7. Analyse thermique ATG/ATD

L'analyse thermogravimétrique et différentielle des catalyseurs, ont été réalisées de 20 à 700 °C avec un gradient de 5 °C/min sous air. Elles sont représentées sur les figures 4.23 et 4.24.

Dans le cas du catalyseur Cr(N)/Al-MCM-41 (figures 4.23) où le chrome est introduit par imprégnation, la perte totale de masse est d'environ 14,04 % entre 20 et 700°C. D'après la figure 4.23, un pic endothermique bien défini est observé autour de 77,6°C avec une perte de masse d'environ 11,10 %. Ce pic peut être associé au départ des molécules d'eau physisorbées. Dans la deuxième zone, une perte de petite masse d'environ 2,96 % est enregistrée entre 150 °C à 700 °C. Elle est caractérisée par un phénomène exothermique dû à la déshydratation d'hydroxydes de surface résiduels (déshydroxylation

des silanols), et à la décomposition de résidus provenant de la synthèse comme les nitrates ou le surfactant.

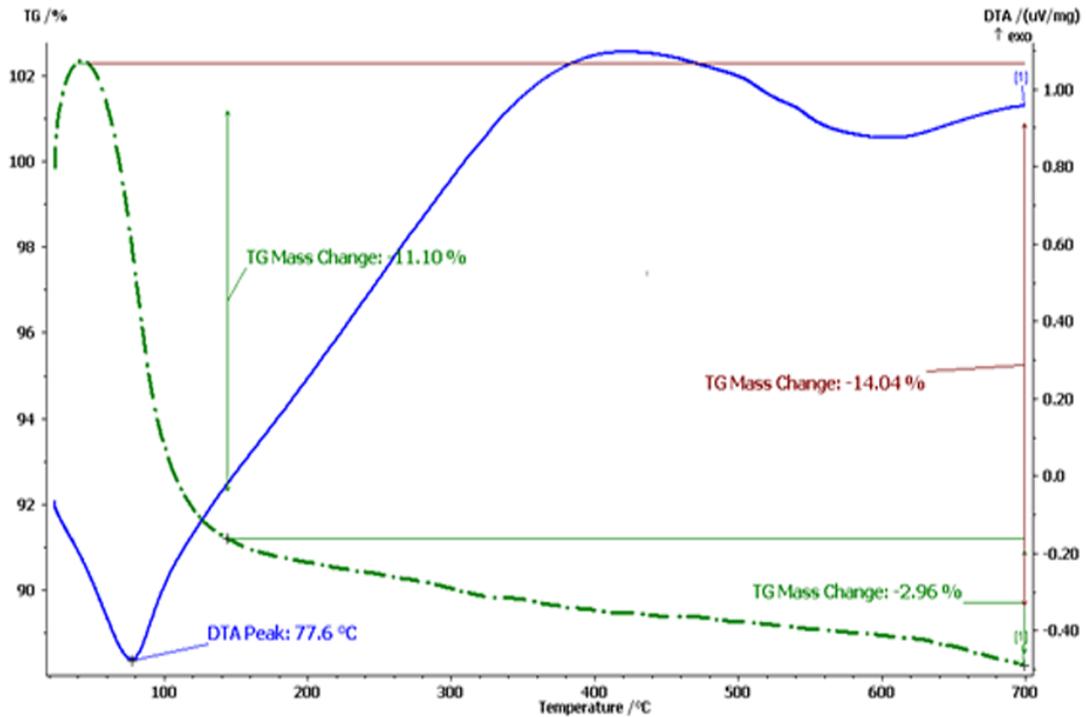


Figure 4. 23 : ATG/ATD du matériau mésoporeux Cr(N)/Al-MCM-41(5%) préparé par imprégnation

Dans le cas du catalyseur Cr(N)-Al-MCM-41 où le chrome est introduit par synthèse directe (figure 4.24), on remarque trois paliers de perte de masse. La perte totale de masse est d'environ 24,96 % entre 20 et 700 °C. Dans la première zone, un pic endothermique bien défini est observé autour de 102 °C avec une perte de masse d'environ 19,91 % (entre 20 et 100 °C). Ce dernier peut être associé au départ des molécules d'eau physisorbées. Dans la deuxième zone, une perte de masse d'environ 3,95 % est enregistrée au-delà de 200 °C exactement entre 200 et 380 °C. Ces pertes sont attribuées dans tous les cas, à la décomposition des composés organiques (tensioactifs). La troisième perte de masse est exothermique et se situe principalement entre 380 °C et 500 °C. Elle pourrait provenir de la déshydratation d'hydroxydes de surface résiduels et de la décomposition de résidus provenant de la synthèse telle que des résidus organiques (nitrate, surfactant) piégés dans le solide.

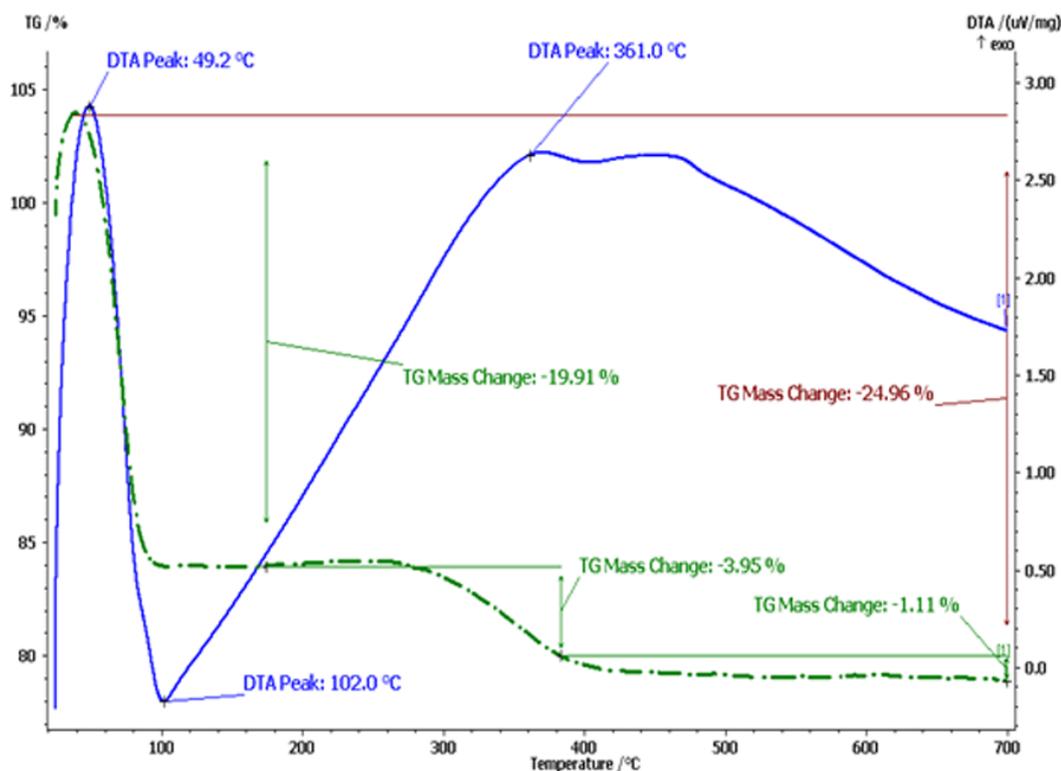


Figure 4. 24 : ATG/ATD du matériau mésoporeux Cr(N)-Al-MCM-41(Si/Cr=16) préparé par synthèse directe

Pour les sels de nitrate supportés, il a été montré que les pertes de masse principales s'effectuent à température inférieure en comparaison avec celles des sels de nitrate purs [162]. Ce phénomène suggère qu'une interaction du précurseur avec les groupes silanols des supports, favorise la dégradation du premier (à de faible température) et génère d'autant plus rapidement la phase oxyde finale.

### 4.3. Oxydation de l'alcool primaire

#### 4.3.1. Introduction

L'oxydation sélective des alcools en aldéhyde est l'une des réactions importantes de la synthèse organique car le composé aldéhyde correspondant pourrait être utilisé dans l'agriculture, la pharmacie et les diverses industries chimiques. Par conséquent, les nombreux intermédiaires et produits chimiques tels que les cétones, les alcools, les aldéhydes, les époxydes et les acides organiques sont des produits obtenus par oxydation sélective [176].

Les catalyseurs homogènes sont très largement utilisés pour leur grande sélectivité et leur activité catalytique. Néanmoins, leur récupération de ces derniers est souvent problématique car elle nécessite des techniques de séparation consommant de grandes quantités de solvant et d'énergie. D'autre part, l'utilisation des catalyseurs hétérogènes facilite la séparation, la récupération et la réutilisation du catalyseur et ce type de catalyseur est plus adapté pour une utilisation dans des processus industriels dans divers domaines d'application [177]. Les matériaux mésoporeux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le domaine de la catalyse due à leur potentiel plus élevé.

L'oxydation catalytique de l'alcool benzylique a été explorée à 80 °C en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur un catalyseur à base de complexe de cuivre (II) supporté sur la SBA-15. Une sélectivité en benzaldéhyde de 54 % a été obtenue avec une conversion de 73 % [99]. De même, l'oxydation sélective de l'alcool benzylique à l'aide de MCM-41 incorporé par Co, V et Fe a été rapportée par Cànepa et al. [82]. Cette étude a montré que le V-MCM-41 présente la meilleure conversion (13,7 %) avec une sélectivité en benzaldéhyde de 95 % à 70 °C. Des études antérieures ont montré l'influence du rapport Si/Ti du catalyseur Ti-SBA15 sur la conversion de l'alcool benzylique [86]. Une conversion élevée de l'alcool benzylique (62 %) a été obtenue sur la SBA-15 incorporé au titane avec un rapport molaire de Si/Ti = 10, et une sélectivité en benzaldéhyde atteint 96 % à 60 °C pendant 2 h [86].

L'oxydation sélective des alcools primaires en aldéhydes en présence du peroxyde d'hydrogène est probablement la transformation la plus exigeante. La réaction entre l'alcool et le peroxyde d'hydrogène ne s'arrête pas à la formation des aldéhydes mais elle continue pour former des acides carboxyliques. Liu et al. [95] ont étudié l'effet du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/styrène et de la température de la réaction d'oxydation de styrène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'activité catalytique du catalyseur V-ZSM-5(25). Ils ont montré que la sélectivité du benzaldéhyde est fortement influencée par l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/styrène et de la température de la réaction. Ceci indique que l'augmentation de ces paramètres est bénéfique pour la génération d'acide benzoïque.

Cang et al. [91] ont étudié l'effet de la température, le rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/BzOH, la dose du catalyseur et le temps sur l'oxydation de l'alcool benzylique en présence d'un catalyseur SIL-FeCl<sub>3</sub> (figure 4.25). La sélectivité en benzaldéhyde diminué lorsque le rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/BzOH augmente, ce qui a été probablement attribué à une oxydation supplémentaire du benzaldéhyde en acide benzoïque causée par un excès d'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De plus, une petite quantité de benzoate de benzyle a été obtenue comme sous-produit de réaction.

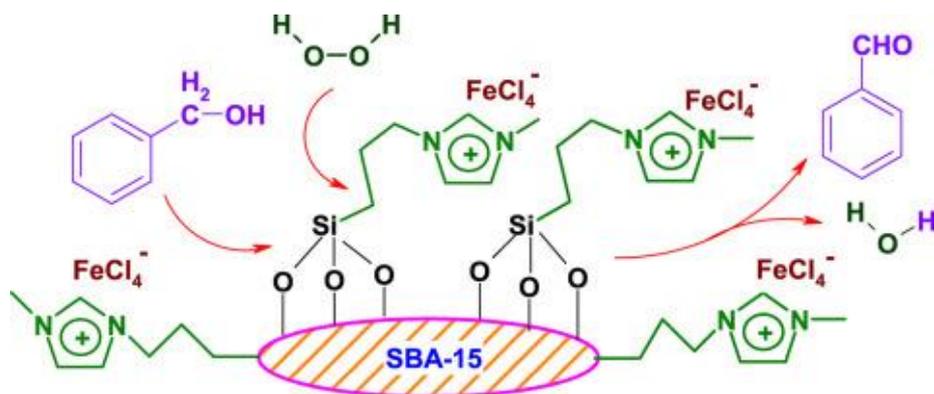


Figure 4. 25 : Résumé schématique de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique (BzOH) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence d'un catalyseur SIL- $\text{FeCl}_3$  [91]

Par ailleurs, une augmentation de catalyseur de ce système entraîne une augmentation de la quantité des sites actifs sur la surface du catalyseur, ce qui provoque une oxydation supplémentaire du benzaldéhyde. Le temps de réaction prolongé favorise également la conversion supplémentaire de benzaldéhyde en sous-produits, la sélectivité était évidemment diminuée pendant cette période car le temps de réaction excessif conduit inévitablement à augmenter la possibilité d'interaction entre le benzaldéhyde et l'oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui devait ensuite être oxydé en acide benzoïque [91]. Le mécanisme proposé par ces auteurs est le suivant :

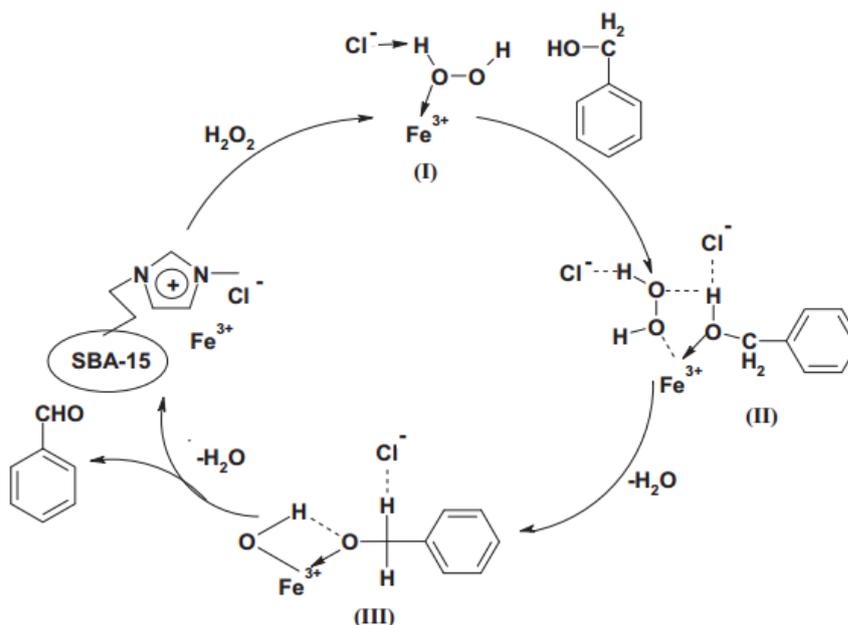


Figure 4. 26 : Mécanisme de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de catalyseur SIL- $\text{FeCl}_3$  [91]

Le mécanisme de réaction proposé dans la figure 4.26 montre qu'il y a formation d'un complexe (I) peroxo du Fe. Le complexe (I) réagit ensuite avec BzOH pour donner un

intermédiaire (II) et le complexe (II) élimine une molécule de H<sub>2</sub>O pour former un complexe intermédiaire (III). Le complexe (III) donne benzaldéhyde (BzH) et régénère les sites actifs par la déshydratation, réalisant un cycle catalytique, comme le montre la figure 4.26.

Maurya et al. [92] ont utilisé un nouveau complexe à base de cuivre dans l'oxydation en phase liquide d'une série des alcools en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans des conditions de réaction modérées. Ils ont constaté que les alcools primaires aromatiques et aliphatiques produisent des acides carboxyliques comme produits majoritaires lors de l'oxydation des alcools en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La sélectivité de l'acide carboxylique augmente avec la diminution de la longueur de la chaîne carbonée des alcools aliphatiques. La meilleure conversion d'hexanol-1 en acide hexanoïque (58,4 %) a été obtenue en présence du complexe du cuivre (II)-diphényl pyrazole [Cu(DPPz)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> avec une sélectivité de 58,8 %.

Miao et al. [107] ont étudié la performance catalytique des composites mésoporeux ordonnés de chrome-oxophosphate de Zirconium (M-Cr-ZrPO) avec des teneurs en chrome de 2 à 15 % par la méthode auto-assemblage dans l'oxydation en phase liquide de l'alcool benzylique en présence de TBHP à 80 °C. Ces auteurs ont montré que la conversion élevée de l'alcool benzylique (100 %) avec une excellente sélectivité de l'acide benzoïque (97,8 %) est obtenue sur le catalyseur M-15Cr-ZrPO avec une teneur en chrome de 15 %. Ceci pourrait être attribué aux excellentes propriétés structurelles du matériau mésoporeux et des espèces d'oxyde de chrome dispersées d'une manière homogène dans la charpente, qui pourrait fournir de nombreux sites actifs accessibles pour les molécules de réactifs.

Wang et al. [90] ont préparé une série de complexes de bases de Schiff au chrome (III) immobilisés sur MCM-41 pour l'oxydation sélective des alcools par 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette réaction a été réalisée à 80 °C pendant 8 h et en absence d'un solvant organique. Dans ces conditions, le produit formé de l'oxydation des alcools primaires est lié à la nature de substrat utilisé. En effet, le benzaldéhyde est le produit principal de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique avec une conversion de 45 %. Au contraire, l'acide hexanoïque est le produit principal de la réaction d'oxydation de l'hexanol-1, ce qui présente une conversion de l'ordre de 69 %. Le produit intermédiaire de l'alcool primaire (hexanal) s'est avéré plus facilement s'oxyder en acide carboxylique (acide hexanoïque) que l'alcool benzylique (benzaldéhyde), ce qui pourrait être dû à des mécanismes de réactions différents. En outre, ces auteurs ont montré que l'activité catalytique est fortement influencée par la nature du ligand utilisée.

Baoshan Li et al. [178] ont montré que les catalyseurs du types Fe-MCM-41 préparés par la méthode de synthèse directe présentent d'excellentes performances catalytiques via la désulfuration par oxydation de dibenzothiophene (DBT) avec  $H_2O_2$ , ainsi que la stabilité et la réutilisation plusieurs fois son changement significatives de leurs activités.

Récemment, une série de catalyseurs à base de chrome (3 à 20 % en poids) supportés sur les sépiolites ont été préparés par la méthode de précipitation suivie d'une calcination à l'air et rapportée par Thao et al [179]. Ces catalyseurs préparés ont été testés pour l'oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide avec TBHP. Cette étude montre que les espèces du Cr(III)/Cr(VI) sont actives pour l'oxydation partielle de l'alcool benzylique en benzaldéhyde tandis que les ions Cr(III) libres donnant une sélectivité élevée à l'acide benzoïque. L'activité catalytique, la sélectivité du produit et la stabilité du catalyseur dépendent fortement de la teneur du chrome, la nature de l'oxydant, la polarité du solvant, le temps de réaction et la température.

Takehira et al. [158] ont montré que le catalyseur mésoporeux Cr-MCM-41 préparé par synthèse directe est un catalyseur efficace dans la réaction déshydrogénation du propène par le dioxyde de carbone  $CO_2$  et que cette efficacité est liée aux propriétés d'oxydo-réduction du chrome. Zhu [175] a montré que le chrome est hautement dispersé dans le matériau mésoporeux du type MCM-41 et que son état d'oxydation dépend du traitement que subit le matériau. De plus, une autre étude a montré que le matériau Cr-MCM-41 s'est révélé prometteur pour les réactions d'oxydation [103, 104, 158], contrairement aux systèmes basés sur les matériaux microporeux et sur les argiles, du fait que le matériau mésoporeux MCM-41 stabilise les ions du chrome dans la matrice mésoporeuse [180].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'oxydation d'alcool primaire en phase liquide en présence du peroxyde d'hydrogène, afin d'évaluer les performances catalytiques des catalyseurs préparés à base de fer ou chrome. En effet, le peroxyde d'hydrogène est généralement considéré comme un agent oxydant puissant en raison de son pouvoir oxydant important, même à température ambiante. La réaction d'oxydation se fait, par action d'un oxydant sur l'alcool primaire (l'hexanol-1) en présence du dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) comme un solvant. Le produit issu de cette réaction est principalement l'acide hexanoïque comme un produit majoritaire.

#### 4.3.2. Tests catalytiques

Cette réaction est réalisée à température constante à 30 °C sous un flux d'azote et en présence des supports aluminosilicates incorporés au métal (Fe, Cr) par différentes méthodes telles que la méthode d'imprégnation ou la synthèse directe. En raison de leur pouvoir redox important, le chrome et le fer sont des éléments de choix dans ce travail. Dans cette partie de notre travail, nous avons choisi un précurseur simple comme les nitrates et un complexe métallique (citrate de fer, acétylacétonate de chrome). Les matériaux mésoporeux du type M-Al-MCM-41 avec les rapports Si/M =16 et Si/Al =20, sont préparés par introduction directe du métal (Fe ou Cr) au sein de la structure cristalline du matériau Al-MCM-41. D'autre part, le matériau M/Al-MCM-41 a été préparé par introduction de 5 % du métal par la méthode d'imprégnation dans le solide Al-MCM-41 calciné à 550 °C avec une montée de température de 1 °C/min. Les catalyseurs à base de fer ou chrome, sont largement utilisés dans les réactions d'oxydation sélective de divers substrats organiques. Dans cette partie nous nous intéresserons exclusivement aux réactions d'oxydation catalytique de l'alcool primaire. Nous avons soumis à des tests catalytiques, des différents catalyseurs obtenus dans la réaction d'oxydation d'hexanol-1 par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous atmosphère inerte à 30 °C.

La réaction d'oxydation d'hexanol-1 est réalisée dans un réacteur en verre pyrex de 250 ml sous pression atmosphérique à 30 °C. Une quantité de 0,05 g du catalyseur équivalente à 1/20 de l'alcool est mise dans le réacteur en verre pyrex, à un volume équivalent de 2,4 mmol d'hexanol-1. Ce mélange est mis à 30 °C, sous agitation magnétique et subit un barbotage pendant 45 min (période d'homogénéisation), sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'oxygène de l'air. Ensuite, 9,6 mmol du peroxyde d'hydrogène (30 % en poids) avec un rapport molaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/alcool = 4, a été ajoutée au mélange précédent, suivi par un ajoute de 5 ml du solvant dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le mélange réactionnel est maintenu à température de 30 °C sous une atmosphère inerte pendant 8 h. Enfin de réaction, le filtrat obtenu est accompagné par addition de 0,7 ml de l'octane comme un standard interne.

Les produits obtenus de la réaction d'oxydation de l'alcool primaire ainsi que les réactifs restants sont analysés par un chromatographe en phase gaz (SHIMADZU GC/FID), équipé d'une colonne capillaire OV 17 (longueur 30 m, diamètre 0,25 mm, épaisseur du film 0,25 µm, détecteur FID). La colonne sert à séparer respectivement les

composants de la réaction étudiée. Dans ce travail, pour les bonnes conditions d'analyse et de séparation, les paramètres chromatographiques en phase gazeuse sont fixés comme suit :

- Gaz vecteur : Hélium (He).
- Température de la colonne : l'analyse a été effectuée à 30 °C jusqu'à 160 °C avec une vitesse de chauffage de 4 °C/min.
- Température de l'injecteur 200 °C.
- Température de détecteur : 220 °C.
- Débit de la phase mobile 30 ml/min avec une pression de 212 kPa.

#### 4.3.3. Résultats et discussion

Le bilan de la réaction d'oxydation d'hexanol-1 par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par le chrome ou fer supporté sur un matériau mésoporeux du type Al-MCM-41 est représenté sur la figure 4.27.

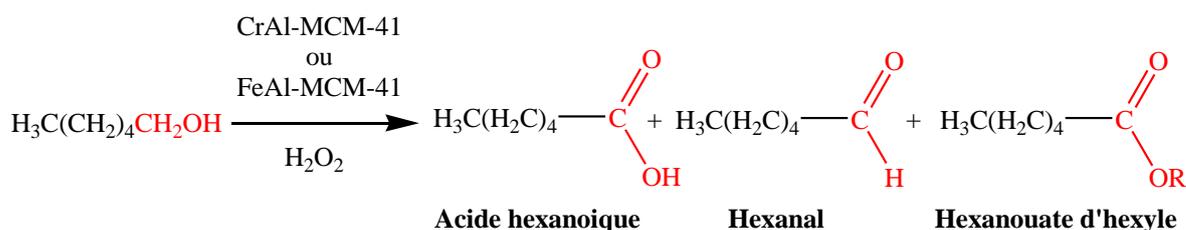


Figure 4. 27 : Schéma de la réaction d'oxydation d'hexanol-1

Dans l'ensemble, en présence des catalyseurs préparés et du peroxyde d'hydrogène, la réaction d'oxydation d'hexanol-1 conduit à la formation de l'acide hexanoïque comme produit majoritaire. Les résultats des tests catalytiques obtenus sont regroupés dans le tableau 4.5.

L'incorporation du fer par imprégnation humide conduit à un taux de conversion plus élevée (67,5 %) que celui obtenu par synthèse directe (57,5 %). Ce résultat est tout à fait en accord avec les observations faites par analyse DRX. En effet, lors d'une imprégnation du support aluminosilicate Al-MCM-41 par le nitrate de fer, la structure poreuse hexagonale du matériau est conservée et l'accessibilité à l'espèce active est ainsi meilleure. Tandis que l'introduction du fer par synthèse directe conduit à une légère destruction de la structure mésoporeuse. Cela se traduit par une diminution de l'activité catalytique (57,5 %). Les résultats obtenus montrent que le matériau mésoporeux à base de

chrome (Cr(N)/Al-MCM-41, Cr(N)-Al-MCM-41, Cr(acac)-Al-MCM-41) est le plus actif et que les taux de conversion de l'hexanol-1 sont généralement assez élevés de l'ordre de 90 à 96 % (tableau 4.5). En effet, le catalyseur Cr(N)-Al-MCM-41 où le chrome est inséré directement dans le gel par synthèse directe présente une conversion plus élevée (96 %) par rapport aux autres catalyseurs. Ce qui signifie que les taux de conversions dépendent fortement de la nature des précurseurs, du complexe, la stratégie de la synthèse ainsi que l'accessibilité des sites actifs.

Tableau 4. 5 : Oxydation d'hexanol-1 par des catalyseurs du type M-Al-MCM-41 et M/Al-MCM-41

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
		Acide hexanoïque	Hexanal	Hexanoate d'hexyle
Fe(N)/Al-MCM-41 (5%)	67,5	69	28	3
Fe(N)-Al-MCM-41 (Si/Fe = 16)	57,5	65	33	2
Cr(N)/Al-MCM-41(5 %)	90	78	19	3
Cr(N)-Al-MCM-41(Si/Cr = 16)	96	87	12	1
Cr(acac)-Al-MCM-41 (Si/Cr=16)	90	82	13	5

Il ressort de ces résultats que le catalyseur Cr(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe montre une meilleure conversion d'hexanol-1 (96 %) avec une excellente sélectivité en acide hexanoïque (87 %). Ceci s'explique par la présence d'un nombre important de sites actifs accessibles (redox et acides) sur la surface de Cr(N)-Al-MCM-41, augmentant ainsi l'efficacité de ce dernier. En conséquence, Le chrome supporté sur Al-MCM-41 possède de meilleures propriétés catalytiques et semble donc être un très bon candidat pour l'oxydation catalytique de l'alcool primaire.

De même, le catalyseur Cr(acac)-Al-MCM-41 où le complexe acétylacétonate de chrome est inséré directement dans le gel par synthèse directe présente une bonne activité catalytique (90%), et elle est comparable à celle du catalyseur Cr(N)/Al-MCM-41 où le chrome est inséré par imprégnation. Bien que le système Cr-Al-MCM-41 est le catalyseur le plus actif dans l'oxydation d'hexanol-1 par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quelle que soit la méthode d'incorporation du chrome dans la matrice Al-MCM-41, le sel précurseur nitrate de

chrome Cr(N), semble être le meilleur choix par rapport à l'acétylacétonate de chrome Cr(acac).

En comparant la phase active (fer ou chrome), le chrome est significativement plus actif que le fer dans le support Al-MCM-41. Ceci suggère que le chrome a des propriétés redox plus intéressantes que le fer.

D'autre part, la réaction d'oxydation d'hexanol-1 a été étudiée dans notre laboratoire avec un système Mont-Cr/TBHP. La montmorillonite pontée au nitrate de chrome donne une conversion de l'ordre de 63 % avec une sélectivité en aldéhyde (hexanal) qui atteint 73 % [151], alors que nos catalyseurs CrAl-MCM-41 conduisent à un rendement beaucoup plus élevé (90-96 %) avec une sélectivité de l'ordre de 78-87 % en faveur de l'acide hexanoïque.

Le tableau 4.5 montre que la sélectivité en acide hexanoïque des catalyseurs à base de chrome est plus élevée à celle des catalyseurs à base de fer. La meilleure sélectivité (87 %) en acide hexanoïque a été obtenue par le catalyseur Cr(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe. Il ressort de ces résultats que l'insertion du chrome dans la matrice du matériau mésoporeuse par la synthèse directe conduit à une meilleure performance catalytique en termes d'activité et de sélectivité, suggérant que ce dernier peut être un catalyseur efficace et peu coûteux pour l'oxydation des alcools par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On conclut que la performance catalytique de ce processus d'oxydation dépend fortement de la nature de l'espèce active, le complexe, le procédé d'incorporation de l'espèce active lors de la synthèse ainsi que l'accessibilité des sites actifs.

#### 4.3.4. Mécanisme proposé

##### 4.3.4.1. Mécanisme de l'oxydation d'hexanol-1 par le fer supporté sur Al-MCM-41

La réaction d'oxydation se fait par action d'un oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'hexanol-1 dans le dichlorométhane en présence du catalyseur Fe/Al-MCM-41 ou Fe-Al-MCM-41. En se basant sur les résultats de nos tests catalytiques et sur les études publiées précédemment [85, 153, 181], un mécanisme possible de cette réaction a été proposé (figure 4.29). Le premier chemin est une oxydation d'hexanol-1 en aldéhyde (hexanal-1) en présence de complexe hydroperoxo du fer. Le deuxième chemin c'est une ré-oxydation en acide carboxylique (acide hexanoïque-1).

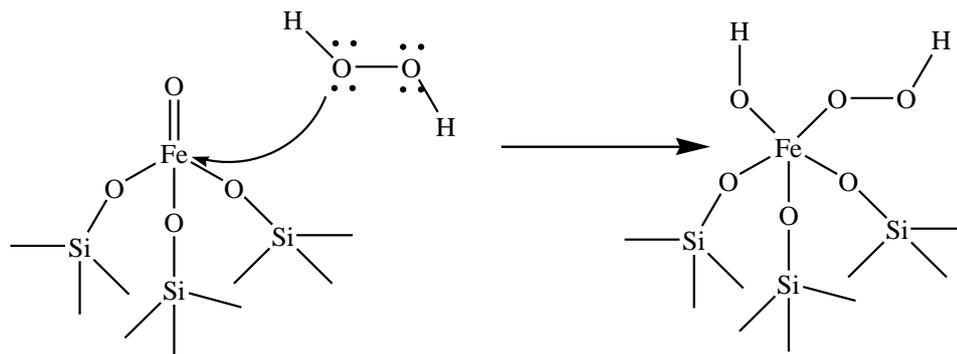
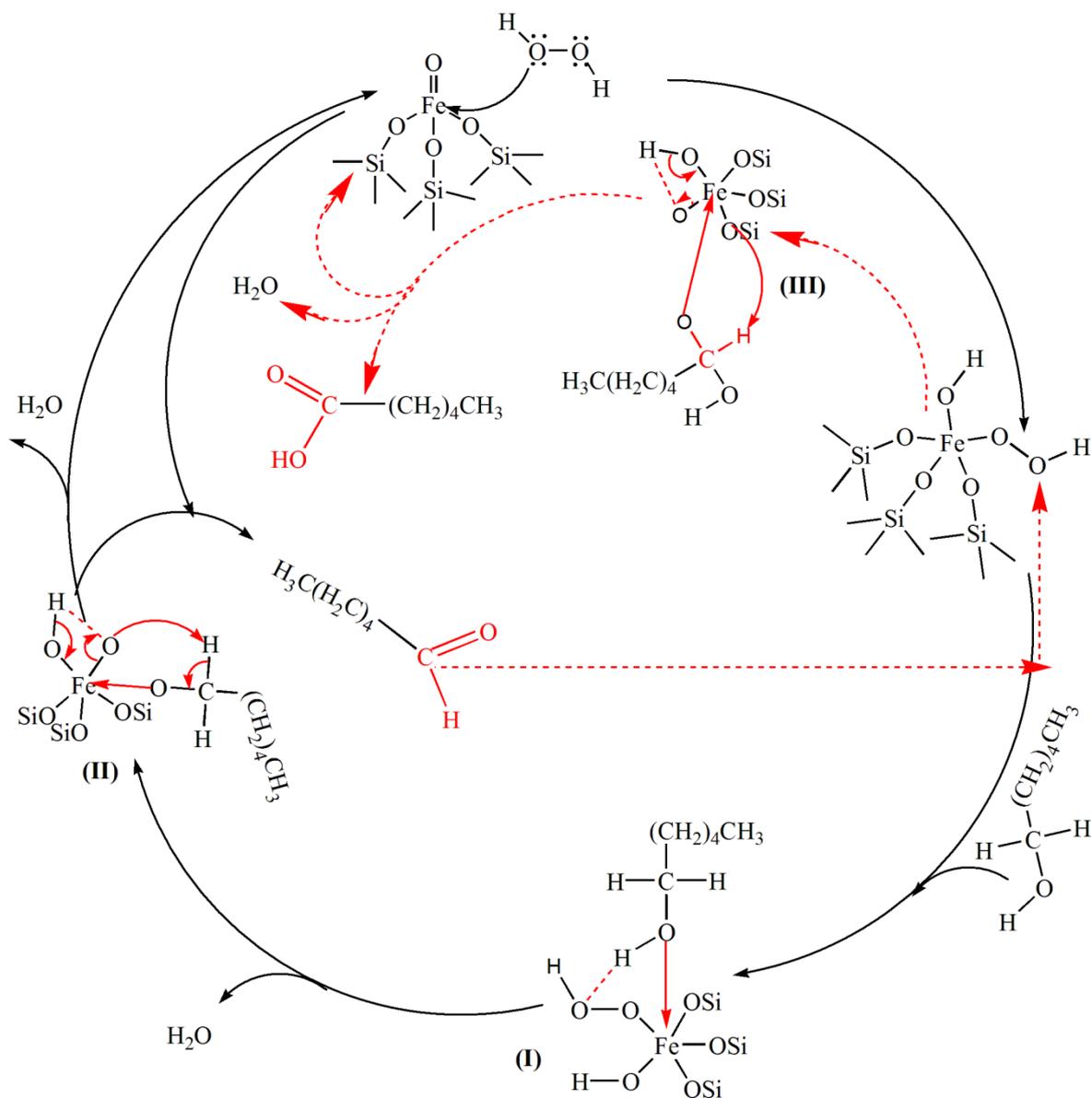


Figure 4. 28 : Formation de complexe hydroperoxo de fer

Figure 4. 29 : Mécanisme proposé pour l'oxydation d'hexanol-1 par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence du catalyseur à base de fer

En premier lieu, l'espèce active du fer réagit avec le peroxyde d'hydrogène (figure 4.28) pour former le complexe hydroperoxo de fer [120, 182]. Ce dernier réagit avec l'alcool primaire (hexanol-1) pour produire un intermédiaire (II). Ensuite, l'hydrogène en position C $\alpha$  de l'alcool déprotoné est réagi avec l'atome d'oxygène de complexe peroxy de fer (Fe-OO) fragmenté afin de produire l'aldéhyde (hexanal-1), suivi de perte d'une molécule d'eau et régénération du catalyseur.

Par la suite, il y a ré-oxydation de l'aldéhyde formé en acide carboxylique (acide hexanoïque-1). En effet, le complexe hydroperoxo de fer réagit avec l'aldéhyde formé pour produire l'acide hexanoïque. En outre, l'aldéhyde peut aussi réagir avec l'eau formée et / ou le peroxyde d'hydrogène pour former le produit désiré à savoir l'acide hexanoïque.

#### 4.3.4.2. Mécanisme de l'oxydation d'hexanol-1 par le chrome supporté sur Al-MCM-41

Il a été observé que les complexes de ligands mixtes de Cr(III) génèrent un intermédiaire oxo-chrome (V) en présence d'une variété d'oxydants (TBHP, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ....) [183-185]. Plusieurs études ont rapporté que les complexes oxo-chrome (V) sont probablement des intermédiaires dans les réactions d'oxydation de divers substrats organiques catalysées par des complexes de Cr (III) [183, 184]. Les espèces Cr(V)=O sont des intermédiaires capables d'oxyder efficacement les substrats organiques.

En se basant sur les résultats de nos tests catalytiques et sur les études publiées précédemment [93, 184], il est prédit que l'étape clé de ce processus est l'oxydation d'alcool primaire par d'espèce oxo-chrome (V) formées en présence du peroxyde d'hydrogène. Un mécanisme plausible de la réaction d'oxydation d'hexanol-1 sur un catalyseur à base de chrome (Cr/Al-MCM-41 ou Cr-Al-MCM-41) en présence du peroxyde d'hydrogène a été proposé. Le mécanisme plausible de ce processus d'oxydation est schématisé sur la figure 4.30.

Selon la couleur des catalyseurs préparés, le chrome présent dans la structure de MCM-41 en coordination octaédrique (Cr<sup>3+</sup>), ce dernier est une espèce inactive. En effet, la présence du peroxyde d'hydrogène peut oxyder le chrome (III) vers un état plus actif en chrome (V) (Cr(V)=O). En premier lieu, l'alcool se transformerait en aldéhyde (hexanal-1). L'espèce Cr(V)=O réagit avec l'alcool primaire (intermédiaire II) pour former le composé carbonyle (hexanal-1) et reprend son état d'oxydation initial Cr(III), suivi de perte d'une molécule d'eau. L'aldéhyde formé (hexanal-1) joue un rôle d'intermédiaire

(III) dans ce processus d'oxydation. Ce dernier est réoxydé en acide carboxylique (acide hexanoïque) par l'espèce  $\text{Cr(V)=O}$  formé en présence du peroxyde d'hydrogène, suivi de perte d'une molécule d'eau et régénération du catalyseur.

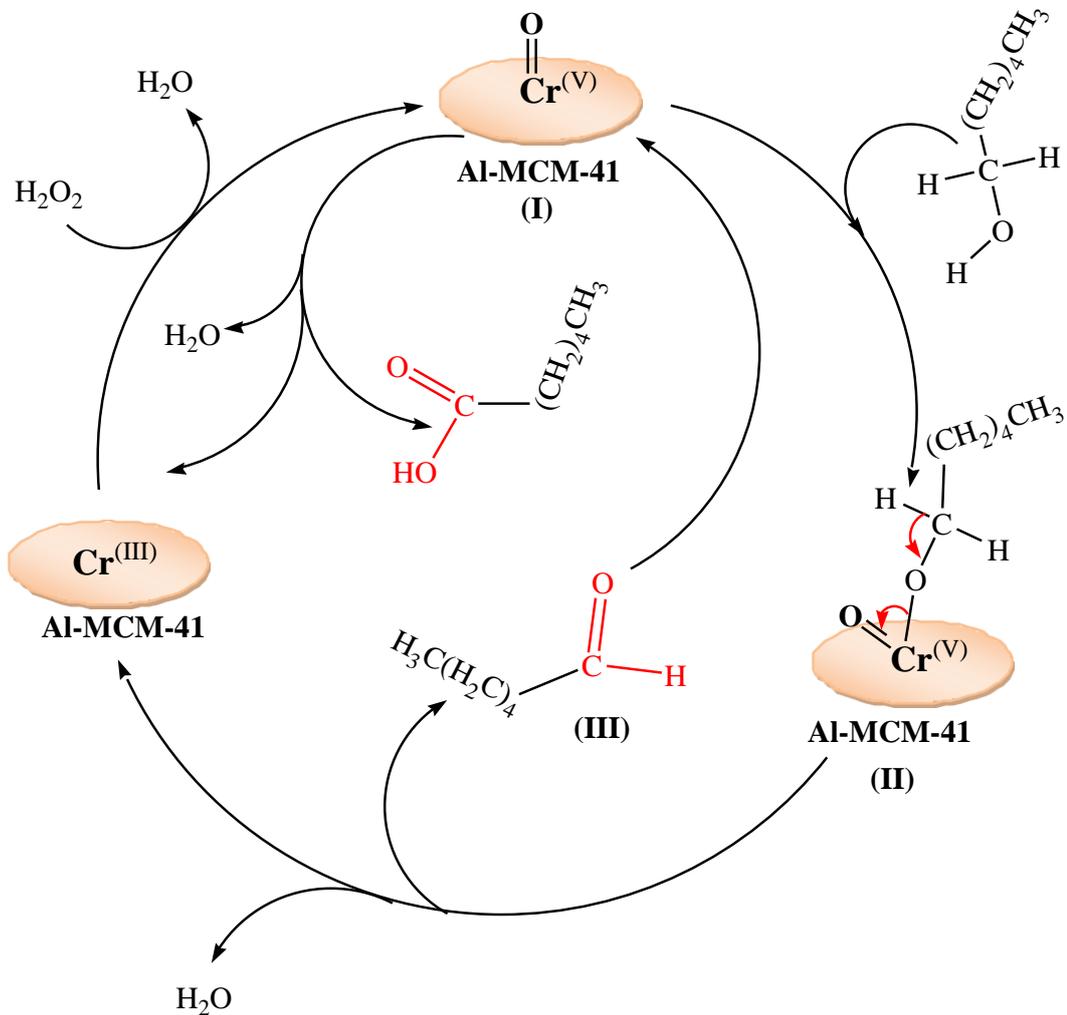


Figure 4. 30 : Mécanisme proposé pour l'oxydation d'hexanol-1 par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence du catalyseur à base de chrome

#### 4.3.4.3. Mécanisme d'estérification

Le mécanisme d'estérification est formé selon le chemin suivant :

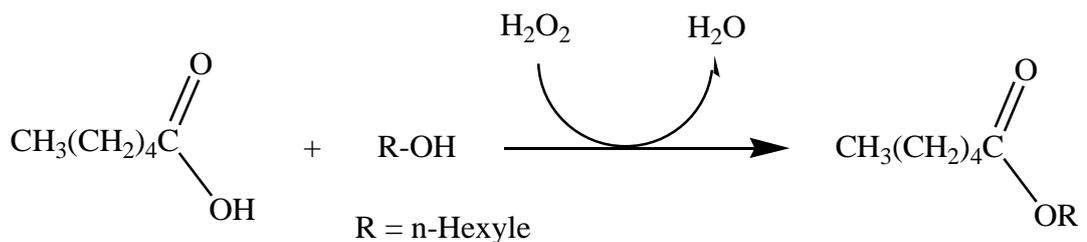


Figure 4. 31 : Mécanisme d'estérification de l'acide formé par l'alcool restant

L'acide formé peut réagir avec l'alcool restant et le peroxyde d'hydrogène pour former l'ester hexanoate d'hexyle [93, 151].

#### 4.3.5. Réutilisation du catalyseur

Les catalyseurs hétérogènes peuvent être mis en œuvre en phases liquide et gazeuse, et l'un des principaux avantages de ce type de catalyseur est leur facilité de séparation après réaction, ce qui permet leur réutilisation. Dans ce travail, le Cr(N)-Al-MCM-41 où le Cr est introduit par synthèse directe, a été choisi pour être réutilisé afin de tester sa stabilité et son efficacité catalytique. Les espèces de chrome et de l'aluminium sont incorporées dans la silice mésoporeuse MCM-41 par synthèse directe ( $\text{Si}/\text{Al} = 20$ ,  $\text{Si}/\text{Cr} = 16$ ). Cette stratégie de synthèse implique une substitution isomorphe qui intègre les hétéroatomes métalliques (Cr, Al) dans la charpente avec une dispersion élevée et permet le contrôle d'acidité [186]. De plus, les espèces de chrome et d'aluminium sont attachées au silicium par un pont covalent Si-O-M, réduisant leur lessivage dans la réaction [187].

La réutilisation du catalyseur a été étudiée dans la réaction d'oxydation d'hexanol-1 en présence du peroxyde d'hydrogène. À la fin de la réaction, le catalyseur est récupéré par une simple filtration, lavé par l'éthanol puis séché à 80 °C. Ensuite, ce catalyseur est réutilisé pour le cycle suivant dans les mêmes conditions. Les résultats de l'activité catalytique sont représentés dans la figure 4. 32.

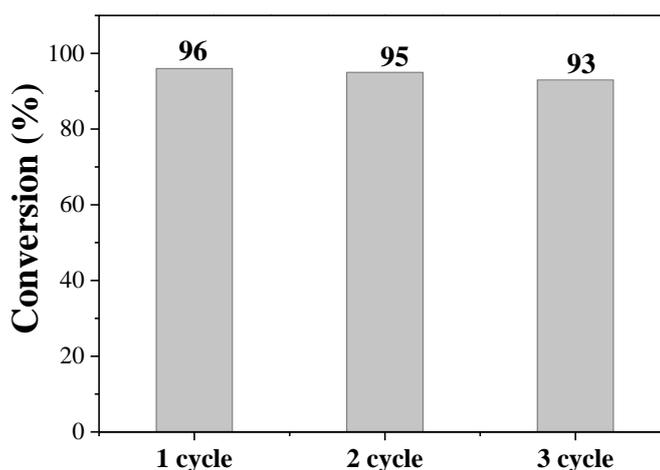


Figure 4. 32 : Réutilisation du catalyseur

Après trois cycles consécutifs, l'activité catalytique ne diminue que faiblement. La conversion de l'hexanol-1 est entre 96 à 93 % après 8 h de réaction (figure 4. 32). Le Cr(N)-Al-MCM-41 est réutilisé jusqu'à trois fois sans perte significative de leur activité. Ceci indiquant une excellente performance de réutilisation de ce type de catalyseur, ce qui confirmant ainsi la stabilité de Cr (III) de la charpente dans le milieu réactionnel. En conséquence, la meilleure réutilisation du Cr(N)-Al-MCM-41 peut être expliqué par la stabilité des espèces de chrome (III) dans la charpente aluminosilicate Al-MCM-41.

#### 4.4. Conclusion

L'activité catalytique des catalyseurs à base de chrome ou de fer préparé par deux procédés de synthèse (imprégnation et synthèse directe) a été examinée. Le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 par M-Al-MCM-41 (M = Cr, Fe) en présence du peroxyde d'hydrogène a également été discuté. L'insertion de chrome et de fer dans le réseau mésoporeux Al-MCM-41 a été confirmée par DRX, IRTF, Raman et EDX. Un paramètre de maille plus élevé a été observé lors de l'incorporation du métal, ceci s'explique par le fait que les ions du métal plus large ont été incorporés dans les positions tétraédriques de silicium. L'épaisseur des murs de Cr(N)-Al-MCM-41(16) est supérieure à ceux des matériaux mésoporeux MCM-41 et Fe-Al-MCM-41, ce qui va conférer au matériau Cr(N)-Al-MCM-41(16) une meilleure stabilité hydrothermique faisant un catalyseur potentiel dans l'oxydation en phase liquide.

Les résultats obtenus montrent que le catalyseur à base de chrome supporté sur le matériau aluminosilicate est le plus actif et que les taux de conversion de l'hexanol-1 sont généralement assez élevés de l'ordre de 90 à 96 %. Ceci est expliqué par la meilleure dispersion du chrome sur Al-MCM-41 et l'accessibilité de ces particules dans la charpente, ainsi que le pouvoir redox important. Le catalyseur Cr(N)-Al-MCM-41(16) est réutilisé jusqu'à trois fois sans perte significative de leur activité. Ceci peut être dû à la stabilité des espèces du chrome (III) de la charpente dans le milieu réactionnel.

## CHAPITRE 5

### ADSORPTION DU COLORANT RHODAMINE 6G

Ce chapitre est focalisé sur l'étude de l'activité et du potentiel de MCM-41 et Al-MCM-41 avec un rapport molaire Si/Al = 20, dans l'élimination du colorant cationique Rhodamine 6G par le procédé d'adsorption en batch. Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant et la température.

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les cinq modèles cinétiques : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich, diffusion intraparticulaire et diffusion de Boyd. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant la régression non linéaire des quatre modèles empiriques : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R). De plus, une étude thermodynamique du processus d'adsorption a été réalisée. Enfin, le mécanisme possible entre le colorant Rh6G et la surface du matériau mésoporeux a été également discuté.

#### 5.1. Influence de quelque paramètre sur l'adsorption

##### 5.1.1. Courbe d'étalonnage

Afin d'établir une courbe d'étalonnage, nous avons préparé une solution mère de concentration  $50 \text{ mg l}^{-1}$  du Rhodamine 6G. À partir de cette solution mère, nous avons préparé par dilutions successives, une série de solutions de concentrations connues ( $0,5$  à  $50 \text{ mg l}^{-1}$ ). Ces solutions sont ensuite analysées à l'aide du spectrophotomètre UV-visible avec une longueur d'onde de  $527 \text{ nm}$  du colorant Rh6G. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible du type GENESYS 10 UV. Les résultats de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant Rhodamine 6 G sont représentés dans la figure (5.1).

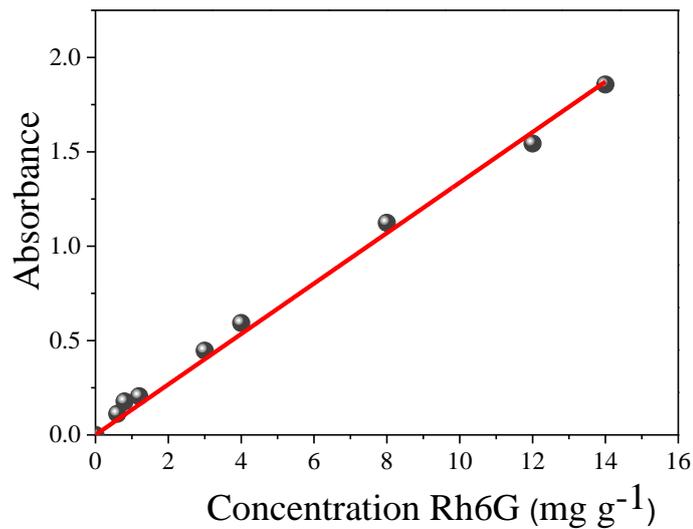


Figure 5. 1 : Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine 6 G

### 5.1.2. Effet du temps de contact

Les tests d'adsorption ont été réalisés en système batch à l'aide d'un agitateur secoueur de type ROTABAIT 3000974 à température ambiante. Pour cela, nous avons suivi le protocole suivant : 50 ml du colorant Rh6G de 30 mg l<sup>-1</sup> sont mises en contact avec 50 mg de l'adsorbant dans des flacons séparés à pH = 6,42. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 12 heures avec une vitesse d'agitation de 150 rpm. Les surnageants sont séparés par centrifugation à une vitesse de 3000 tours/min pendant 15 minutes.

Dans tous les tests d'adsorption, la quantité adsorbée et le rendement peuvent être calculées par simple méthode selon les équations suivantes :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad \text{Eq.5.1}$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad \text{Eq.5.2}$$

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. En effet une adsorption rapide des polluants avec établissement de l'équilibre dans une période courte explique les propriétés remarquables de l'adsorbant pour son utilisation dans le traitement des effluents [188]. L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre, il s'agit du temps à partir duquel, la

concentration de soluté n'évolue pas. Dans ce contexte, en traçant l'évolution du rendement d'adsorption pour des temps de contact qui varient entre 0 et 120 min. Les résultats de la cinétique d'adsorption sont illustrés sur la figure 5.2.

D'après la figure (5.2) nous remarquons que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 minutes de contact pour les deux matériaux mésoporeux synthétisés MCM-41 et Al-MCM-41. Ces 60 min représentent le temps de rétention optimum du système adsorbant-adsorbé, il sera fixé comme temps de contact pour la suite de notre étude.

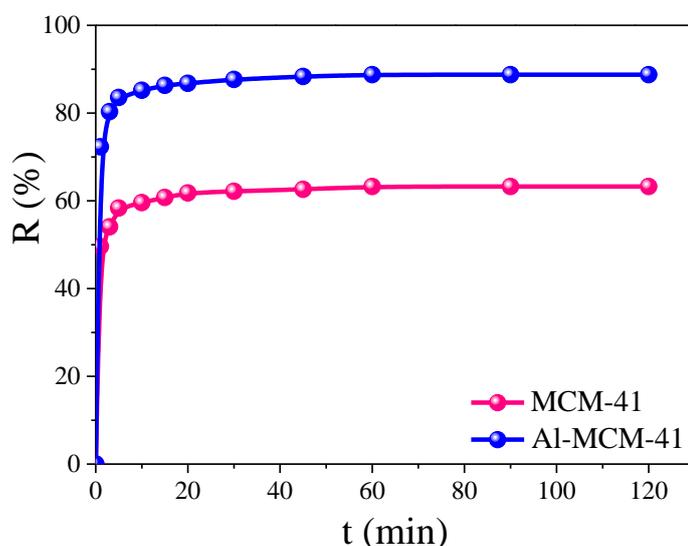


Figure 5. 2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant Rhodamine 6G par les deux adsorbants MCM-41 et Al-MCM-41

L'examen des courbes (figure 5.2) montre clairement que le rendement d'adsorption du colorant Rhodamine 6G sur MCM-41 et Al-MCM-41 croît exponentiellement, au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante, qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbé. Ces courbes montrent également que la vitesse d'adsorption démarre toujours de façon très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbé.

La fixation rapide de l'adsorbé est expliquée par la grande affinité des matériaux mésoporeux à la rétention de Rhodamine 6G par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. En conséquence, la vitesse d'adsorption se ralentit jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint dont le rendement d'adsorption est maximal à 63,27%

pour le matériau MCM-41 avec  $Q_t = 18,98 \text{ mg g}^{-1}$ , et à 88,75 % pour le matériau Al-MCM-41 avec  $Q_t = 26,62 \text{ mg g}^{-1}$ . Cela indique clairement que le matériau Al-MCM-41 possède une meilleure aptitude et une efficacité pour l'élimination du colorant Rh6G.

### 5.1.3. Effet du pH

L'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant Rh6G a été étudiée dans la gamme de pH de 2 à 11, en utilisant les mêmes conditions indiquées dans la section précédente. Le pH du milieu réactionnel a été ajusté par addition d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1 M) ou de soude NaOH (0,1 M). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (5.3).

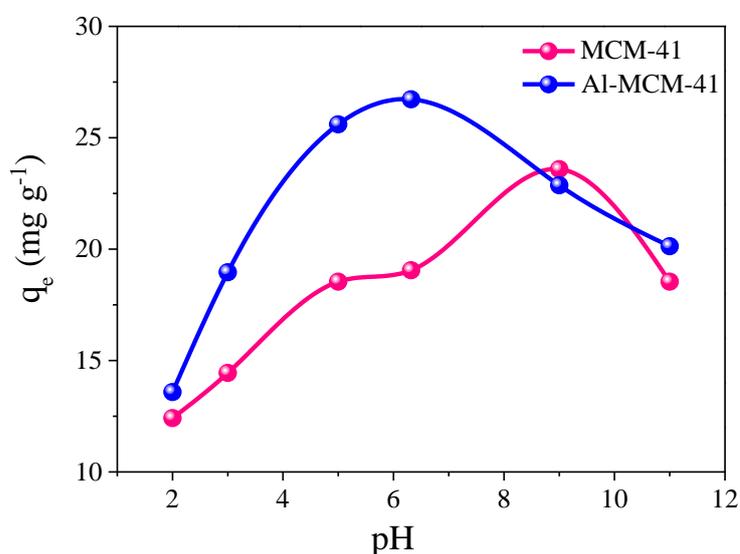


Figure 5. 3 : Effet du pH sur la quantité adsorbée du colorant Rhodamine 6G

Il est bien connu que les propriétés des sites actifs de l'adsorbant et des espèces du colorant au cours du processus d'adsorption sont affectées par le pH de la solution [189]. En effet, le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus, montrent que le processus de rétention est réellement influencé par le pH initial du milieu. La figure (5.3) montre clairement que le taux d'adsorption du Rh6G est nettement amélioré à pH neutre (pH =

6,42). À pH = 2, le rendement d'adsorption maximale est de 45,28 % pour Al-MCM-41 et 41,35 % pour MCM-41. À pH neutre, le rendement d'adsorption est augmenté jusqu'à 89,08 % pour Al-MCM-41, au-delà de pH 7 le rendement recommence à diminuer. Au contraire, dans le cas du MCM-41, un meilleur rendement est obtenu à pH 9 (78,63 %). Une réduction de la capacité d'adsorption du Rh6G à pH acide est probablement due à la présence d'un excès d'ions  $H^+$  qui rentrent en compétition avec les molécules du colorant chargées positivement sur les sites d'adsorption.

Les sites acides de Brønsted sont les groupements hydroxyles (OH) pontants entre un atome de silicium et un atome d'aluminium ou terminaux sur un atome d'aluminium [190, 191]. Les groupements silanol (Si-OH) sont aussi des groupements OH mais pas assez acides et ne sont donc pas considérés comme des sites de Brønsted (figure 5.4).

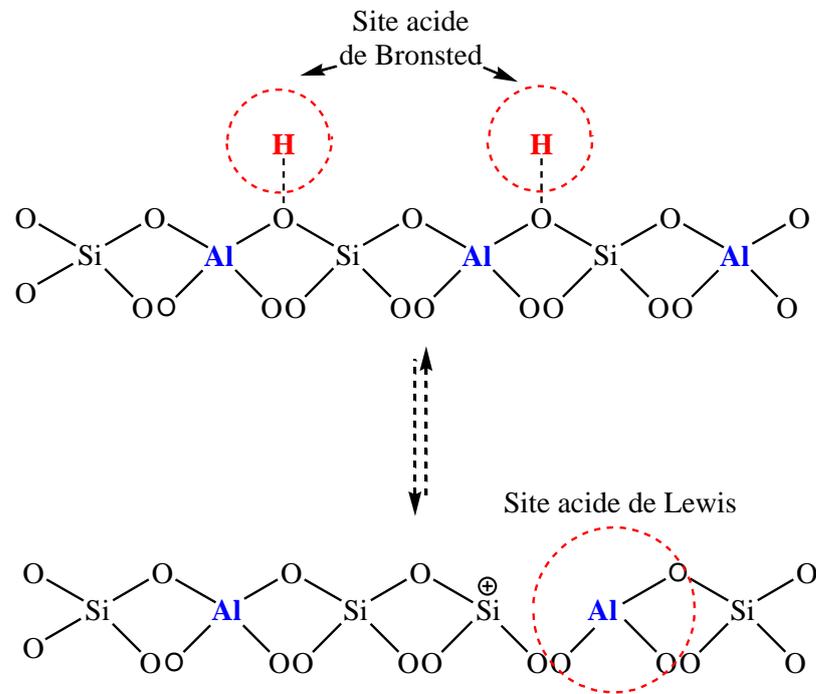


Figure 5. 4 : Schéma des sites acides de Brønsted et de Lewis dans le matériau mésoporeux Al-MCM-41

D'autre part, l'augmentation de la capacité d'adsorption du Rh6G avec l'augmentation du pH, suggérant la présence de plus de  $Si-O^-$  en raison de la déprotonation des groupes silanols, ce qui provoque une forte interaction électrostatique entre l'ion colorant Rh6G et l'adsorbant. Une étude évaluée par Mathew et al. [192] a montré que tous les colorants tels que le jaune de méthanil (MY), le bleu de méthylène (MB) et la Rhodamine 6G (Rh6G), possèdent une capacité d'adsorption maximale sur la MCM-41

fonctionnalisé par l'acide succinamique observé à pH neutre ( $\text{pH} = 7$ ) où l'effet du pH n'était pas important.

Un autre facteur plus important afin d'interpréter le processus d'adsorption du Rh6G est le point de charge nulle ( $\text{pHpzc}$ ) de la surface de l'adsorbant. En outre, la charge de surface des adsorbants est un paramètre important permettant la compréhension des interactions électrostatiques qui règnent à leur surface. La charge de la surface est nulle à pH correspondant au point de zéro charge. À ce pH, où les charges positives et négatives se compensent, il n'y a pas d'interactions électrostatiques entre les particules. En effet, les matériaux MCM-41 et Al-MCM-41 possèdent un  $\text{pHpzc}$  égal à 6,38 et 4,48 respectivement (chapitre 3, figure 3.11). Il a été montré que les interactions spécifiques entre les colorants et les adsorbants dépendent de la structure de l'adsorbant, du groupe fonctionnel ainsi que des propriétés de l'adsorbat [193, 194].

Par ailleurs, à pH entre 6 et 9 la surface chargée négativement favorise l'adsorption du colorant cationique Rh6G. Par contre, pour les valeurs de pH inférieures au  $\text{pHpzc}$ , la surface du matériau est chargée positivement, ce qui indique une faible capacité de rétention des molécules du colorant cationique. L'augmentation de la quantité adsorbée dans le domaine du pH étudié s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieur au  $\text{pHpzc}$  la surface du solide est chargée négativement. Ce qui signifie une forte interaction électrostatique entre la surface du solide et les molécules du colorant cationique.

#### 5.1.4. Effet de la masse d'adsorbant

La masse de l'adsorbant est un facteur très important dans le processus d'adsorption. L'effet de la quantité des adsorbants sur l'adsorption du colorant Rh6G, a été étudié en faisant varier la masse des matériaux préparés de 5 à 100 mg. Les expériences ont été menées sans ajustement de pH de solution. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (5.5) qui montre l'évolution, à la foi, des rendements d'élimination ainsi que les quantités adsorbées en fonction de la masse de l'adsorbant.

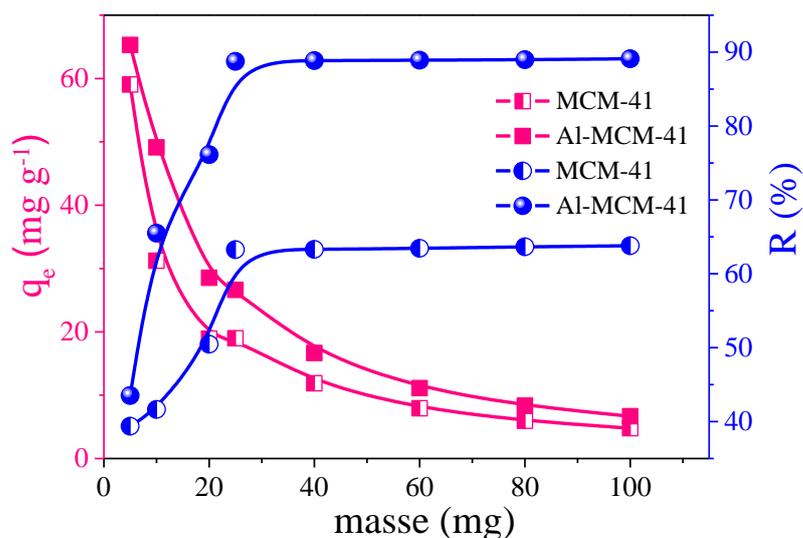


Figure 5. 5 : Effet de masse sur le rendement d'élimination et sur la quantité du Rh6G adsorbée par MCM-41 et Al-MCM-41

Les résultats obtenus, montrent que la masse de l'adsorbant influe positivement sur la rétention du colorant Rh6G où son augmentation entraîne une amélioration dans le rendement de la fixation du Rh6G. Ceci peut être attribué à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevées des quantités appliquées en adsorbant. En effet, si la masse du solide est importante, le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important, ce qui conduit à une meilleure rétention du Rh6G.

Cependant, le maximum d'élimination à 89,1 % pour Al-MCM-41 et à 63,8 % pour MCM-41 n'est obtenu que lorsque la masse d'adsorbants atteint 25 mg. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important que la masse soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'une quantité importante du colorant. Dans notre étude, la dose de 25 mg a été retenue comme une dose optimale d'adsorption.

#### 5.1.5. Effet de la température

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption ait été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée. L'adsorption du soluté est un phénomène qui présente

de point de vue thermodynamique un caractère exothermique ou endothermique suivant les couples adsorbat-adsorbant considérés. Pour cela, nous pouvons dire que la température est un paramètre très important pour le processus d'adsorption. Afin d'étudier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, une série d'expériences a été réalisée à différentes températures (20, 30, 45 et 75 °C). Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés graphiquement sur la figure suivante (5.6) :

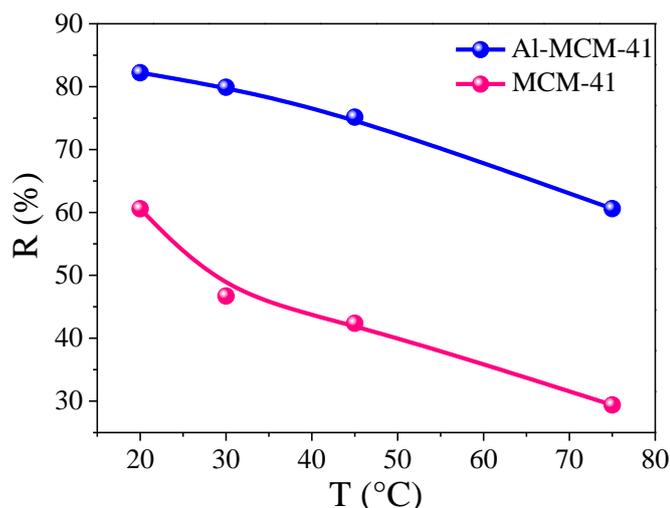


Figure 5. 6 : Effet de la température sur le taux d'élimination du Rh6G par MCM-41 et Al-MCM-41

Nous remarquons que l'augmentation de la température influe négativement sur l'adsorption du colorant Rhodamine 6G. Les courbes d'adsorption du colorant Rh6G diminuent de 82,22 % à 60,61 % pour Al-MCM-41 et de 60,58 % à 29,39 % pour MCM-41 lorsque la température augmente de 20 °C à 75 °C. Ces résultats montrent que l'élévation de la température provoque une diminution progressive de l'interaction électrostatique entre les molécules du colorant Rh6G et la surface du solide. Donc, plus la température est élevée, plus la fixation des molécules du Rh6G est faible. Ceci, nous laisse penser que l'adsorption du Rh6G sur les deux adsorbants suit un phénomène exothermique. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'élimination du Rh6G par d'autres adsorbants [195-197].

#### 5.1.5.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal

critère qui permet de différencier la chimisorption et de la physisorption. Cette étude va nous permettre d'avoir une idée sur la faisabilité du processus d'adsorption en discutant les valeurs obtenues. On peut calculer les différents paramètres en utilisant les équations suivantes [67]:

$$K_d = q_e / C_e \quad \text{Eq.5.3}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Eq.5.4}$$

$$\ln k_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad \text{Eq.5.5}$$

où  $K_d$  est le coefficient de distribution, il représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution. R est la constante des gaz parfaits.

Afin de calculer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), nous avons représenté graphiquement  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ). Les différents résultats obtenus sont illustrés dans la figure 5.7 et le tableau 5.1. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus d'élimination du colorant Rh6G est spontané et favorable pour les deux matériaux. Au contraire, la valeur positive de  $\Delta G^\circ$  suggère le caractère non spontané de l'adsorption du Rh6G sur MCM-41 à 45 et 75 °C (tableau 5. 1) et que les molécules du colorant sont difficilement adsorbées. Ceci confirme que l'adsorption est spontanée à basse température. L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption par les deux adsorbants, se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G < 0$ ). Par ailleurs,  $\Delta G^\circ$  croît quand la température augmente montrant ainsi que la diminution de la température favorise l'élimination du polluant Rh6G.

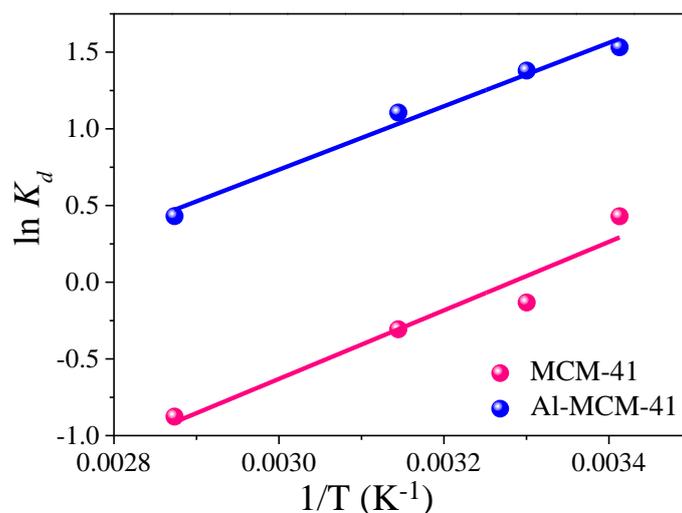


Figure 5. 7 : Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  des deux adsorbants

La variation de l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est de l'ordre de  $-18,57 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour MCM-41 et  $-17,19 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour Al-MCM-41, ce qui indique que le processus d'adsorption du colorant Rh6G sur MCM-41 et Al-MCM-41 est de nature exothermique. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'élimination du Rh6G par d'autres adsorbants [195, 196].

Tableau 5. 1 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Rhodamine 6G

Adsorbant	Température (K)	$K_d$	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
MCM-41	293	1,537	-0,71	-18,57	-60,97
	303	0,876	-0,10		
	318	0,735	0,81		
	348	0,416	2,64		
Al-MCM-41	293	4,625	-3,87	-17,19	-45,49
	303	3,976	-3,41		
	318	3,023	-2,73		
	348	1,538	-1,37		

Le paramètre thermodynamique, pourrait être considéré, comme un indicateur précieux sur la nature du processus d'adsorption. Dans ce contexte, la physisorption et la

chimisorption peuvent être classées, dans une certaine mesure, par le paramètre d'enthalpie. Par conséquent, la valeur absolue de  $\Delta H^\circ$  obtenue est comprise entre 17 et 20  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Ceci indique que le processus d'adsorption est de nature physique [198, 199]. Par ailleurs, les valeurs de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) sont négatives sur les deux adsorbants, ce qui signifie que les molécules du Rh6G à l'interface solide-liquide sont plus organisées au cours du processus d'adsorption [195, 200].

## 5.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre indicateur de la performance d'élimination d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité du composé adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Cinq modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption du Rhodamine 6G par les deux matériaux mésoporeux : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich, diffusion intraparticulaire et la diffusion de Boyd. Le but de l'application de ces modèles est de fournir des expressions générales capables de décrire la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide. Les formes linéaires et non-linéaires des différents modèles cinétiques sont rassemblées dans le tableau 5.2.

Tableau 5. 2 : Les différentes équations des principaux modèles cinétiques utilisés

Modèle	Equation	Réf.
Cinétique du pseudo-premier ordre	$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	[49]
Cinétique du pseudo-second ordre	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	[50]
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta \times t)$	[52]
Diffusion intraparticulaire	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	[55]
Diffusion de Boyd	$Bt = -0,4977 - \ln(1 - \frac{q_t}{q_e})$	[56]

Les paramètres cinétiques d'adsorption et les valeurs des coefficients de corrélation à partir des formes non linéaires des différents modèles cinétiques sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5. 3 : Résultats de modélisation cinétique de l'adsorption du Rh6G sur les deux adsorbants

Modèle	Paramètre	MCM-41	AI-MCM-41
Pseudo-premier ordre	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	1,63	1,81
	$q_{e, \text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	18,98	26,62
	$q_{e, \text{cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	18,23	25,78
	$R^2$	0,978	0,991
Pseudo-second ordre	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0,18	0,16
	$q_{e, \text{cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	18,73	26,38
	$R^2$	0,995	0,999
	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	62,39	114,56
diffusion Intraparticulaire	$K_{id1}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ )	2,11	2,77
	$C_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	12,70	19,03
	$R^2$	0,983	0,963
	$K_{id2}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ )	0,16	0,17
	$C_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	17,62	25,24
	$R^2$	0,795	0,837
Elovich	$\alpha.10^{-8}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0,02	7,84
	$\beta$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	1,11	0,90
	$R^2$	0,994	0,996
Boyd	$K_{fd}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,21	0,08
	$R^2$	0,79	0,92

La conformité entre les résultats expérimentaux et les modèles cinétiques est exprimée par le coefficient de corrélation empirique  $R^2$ . Une valeur plus élevée de  $R^2$  indique que le modèle appliqué décrit convenablement la cinétique d'adsorption. La figure 5.8 représente les trois modèles cinétiques, le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle Elovich par la méthode de régression non linéaire. Le modèle cinétique

de pseudo premier ordre pour l'adsorption du Rh6G par les deux adsorbants à donner des coefficients de corrélation allant de 0,978 à 0,991 et les quantités d'adsorptions maximales fixées par gramme de matériau à l'équilibre ne correspondent pas à celles trouvées théoriquement (tableau 5.3). Contrairement, les quantités adsorbées calculées à partir du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre sont très proches aux quantités adsorbées expérimentalement. D'après ces résultats, nous constatons que l'adsorption du Rh6G par les deux adsorbants suit parfaitement la cinétique du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation satisfaisants ( $R^2 > 0,99$ ). Ce qui est en bon accord avec des travaux antérieurs cités dans la littérature [201, 202]. D'autre part, les résultats expérimentaux montrent que la vitesse initiale d'adsorption du Rh6G par le matériau Al-MCM-41 est plus rapide que celle du matériau MCM-41. Elle est deux fois plus élevée que celle de MCM-41.

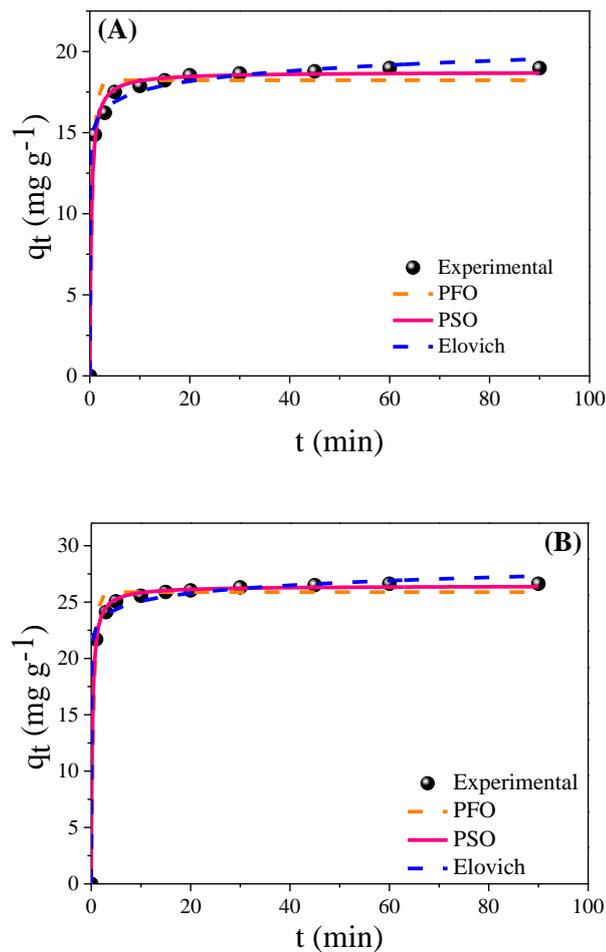


Figure 5. 8 : Modèles cinétiques de l'élimination du colorant Rh6G sur MCM-41(A) et Al-MCM-41(B)

Le tableau 5.3 montre que le modèle d'Elovich peut être applicable dans l'adsorption du Rh6G sur les deux adsorbants. Les valeurs de coefficient de corrélation de ce modèle varient entre 0,994 et 0,996 pour MCM-41 et Al-MCM-41 respectivement. Toutefois, ces valeurs sont inférieures à celles obtenues par le modèle du pseudo second ordre ( $R^2 = 0,995$  et  $0,999$ ). Le modèle d'Elovich ne prédit aucun mécanisme d'adsorption, mais il se trouve utile pour décrire l'adsorption sur des matériaux hétérogènes [203].

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du Rh6G sur les deux adsorbants, le modèle de la diffusion intra-particulaire a été utilisé en appliquant la théorie de Weber et Morris. Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Rh6G sur les deux adsorbants sont représentés sur la figure 5.9 et dans le tableau 5.3.

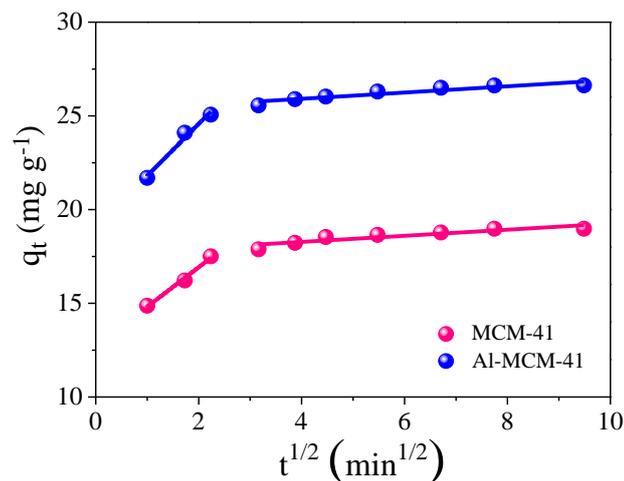


Figure 5. 9 : Modèle de diffusion intra-particulaire du Rh6G sur les deux adsorbants

Les tracés de la courbe  $Q_t = f(t^{1/2})$  ne sont pas linéaires et mettent en évidence deux phases bien distinctes. La première étape, étant plus rapide que la seconde, elle est attribuée à la diffusion externe de la surface (transfert de masse externe). Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules du soluté. Tandis que la seconde phase est attribuée à l'étape de diffusion intra-particulaire du fait de l'adsorption progressive à la surface de l'adsorbant. Ce modèle cinétique intraparticulaire précise que le processus d'adsorption de l'étape de diffusion intraparticulaire est un processus graduel. En outre on observe aussi pour ce modèle que les valeurs des coefficients de corrélations sont inférieures à ceux obtenus par le modèle de pseudo second ordre ( $R^2 > 0,99$ ). Selon la figure 5.9, les droites ne passent pas par l'origine ( $C \neq 0$ ), ce qui indique que le modèle de

diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme limitant. Par conséquent, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape contrôlant le taux d'adsorption.

Afin d'exploiter encore plus nos résultats, la diffusion des molécules du Rh6G dans les adsorbants utilisés a été réétudiée en utilisant la théorie de Boyd [56]. Si la courbe de tracée de  $B_t = f(t)$  est une droite qui passe par l'origine, le processus de sorption est gouverné par la diffusion intra-particulaire. Dans le cas contraire, la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique d'adsorption. Les paramètres cinétiques du modèle de Boyd sont rapportés dans le tableau 5.3 et les droites correspondantes sont présentées dans la figure 5.10.

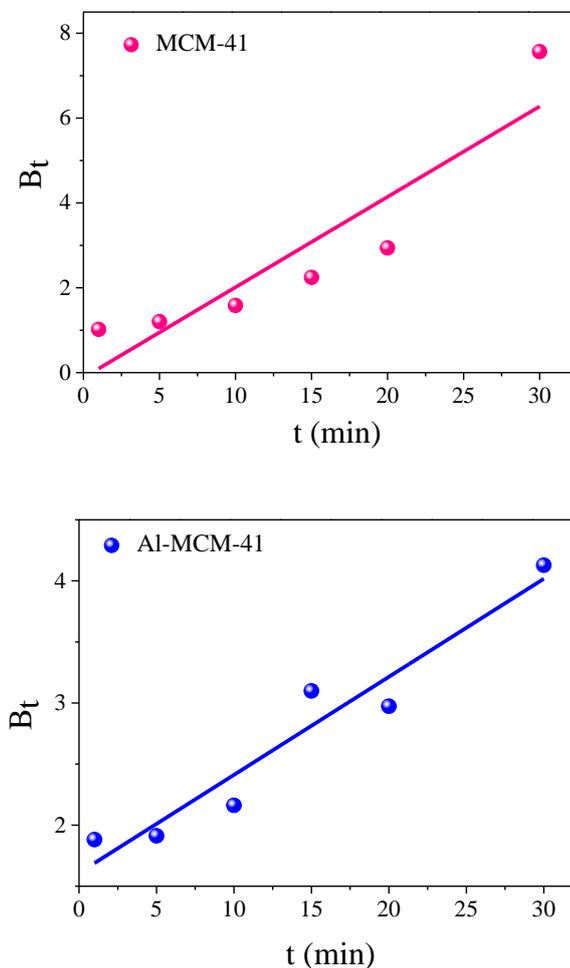


Figure 5. 10 : Modèle cinétique de Boyd de l'adsorption du Rh6G sur les deux adsorbants

Selon la figure 5.10, le tracé de Boyd pour Al-MCM-41 suggère que l'étape déterminante de la vitesse est le transfert de masse externe puisque la droite obtenue est linéaire et ne passe pas par l'origine [204]. Tandis que pour la MCM-41 le tracé  $B_t = f(t)$

n'est pas linéaire, ce qui confirme que la diffusion du Rh6G dans les pores des adsorbants utilisés n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption.

### 5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

La capacité d'adsorption du colorant Rh6G par les deux adsorbants a été étudiée en fonction de la concentration initiale du Rh6G. Dans cette étude, La concentration initiale du Rh6G, a été prise dans une gamme de 2-80 mg l<sup>-1</sup>. Les résultats expérimentaux ont été traités par différentes équations non linéaires (tableau 5.4) des modèles connus tels que : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Ceci a conduit donc à la détermination de certains paramètres utiles.

Tableau 5. 4 : Les différentes équations des principaux modèles des isothermes utilisés

Modèle	Equation	Réf.
Langmuir	$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$	[57]
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	[59]
Temkin	$q_e = B_T \ln(K_T C_e)$ $B_T = \frac{RT}{b_t}$	[62]
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_e = q_{D-R} \exp(-\beta \varepsilon^2)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	[65]

Selon la figure 5.11, on constate que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration d'équilibre, ce qui indique l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et l'adsorbat. Le même phénomène a été observé lors de la rétention du Rh6G par la zéolithe HY [205].

Les paramètres des modèles estimés sont regroupés dans le tableau 5.5. Les meilleurs résultats obtenus sont ceux décrits par l'isotherme de Langmuir selon les valeurs

du coefficient de corrélation  $R^2$  qui sont comprises entre 0,967 et 0,993 (tableau 5.5). Selon ces résultats, on constate que le matériau Al-MCM-41 est le meilleur adsorbant de Rh6G avec une capacité d'adsorption de 187,39 mg g<sup>-1</sup> suivi de MCM-41 avec une capacité d'adsorption de 96,01 mg g<sup>-1</sup>. On conclut que l'adsorption du colorant Rh6G par les deux adsorbants est décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, ce qui reflète la nature homogène de la surface de ces solides. Ceci s'explique par le fait que l'adsorption se produit selon une monocouche sur des sites d'adsorption bien localisés.

Tableau 5. 5 : Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du Rh6G

<b>Isotherme</b>	<b>Paramètre</b>	<b>MCM-41</b>	<b>Al-MCM-41</b>
Langmuir	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	96,01	187,39
	$K_L$ (l mg <sup>-1</sup> )	0,02	0,03
	$R^2$	0,967	0,993
Freundlich	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	2,36	5,14
	$1/n$	0,84	0,85
	$R^2$	0,963	0,988
Temkin	$B$	10,06	19,84
	$K_T$ (l mg <sup>-1</sup> )	0,66	0,86
	$R^2$	0,924	0,960
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$\beta \cdot 10^6$ (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	7,25	2,59
	$q_{D-R}$ (mg g <sup>-1</sup> )	32,04	56,45
	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,26	0,44
	$R^2$	0,877	0,954

Selon le modèle de Freundlich, les valeurs calculées du coefficient  $1/n$  sont comprises entre 0,84 et 0,85 pour MCM-41 et Al-MCM-41 respectivement. Ce qui révèle un processus favorable à l'adsorption du Rh6G [206]. Sur la base des données d'isothermes d'adsorption obtenues, la valeur du coefficient de corrélation pour l'isotherme de Temkin est moins élevée que l'isotherme de Langmuir et Freundlich.

D'après le modèle Dubinin-Radushkevich (D-R), la valeur de  $E$  est l'un des paramètres les plus importants pour évaluer le type d'adsorption. De plus, le processus d'adsorption du type physique ou chimisorption peut être prévu en fonction de la valeur énergétique  $E$ , qui a été obtenue à partir du modèle d'isotherme de D-R. La valeur de  $E$

doit être inférieure à  $8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , le processus d'adsorption est de nature physique, mais lorsque la valeur de l'énergie ( $E$ ) est comprise entre  $8$  et  $16,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , le processus d'adsorption est de nature chimique [66, 199]. Dans notre cas, la valeur calculée de l'énergie  $E$  a été trouvée de  $0,26$  et  $0,44 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour MCM-41 et Al-MCM-41 respectivement, ce qui suggère que le processus d'adsorption de Rh6G est de nature physique. Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus par l'étude thermodynamique.

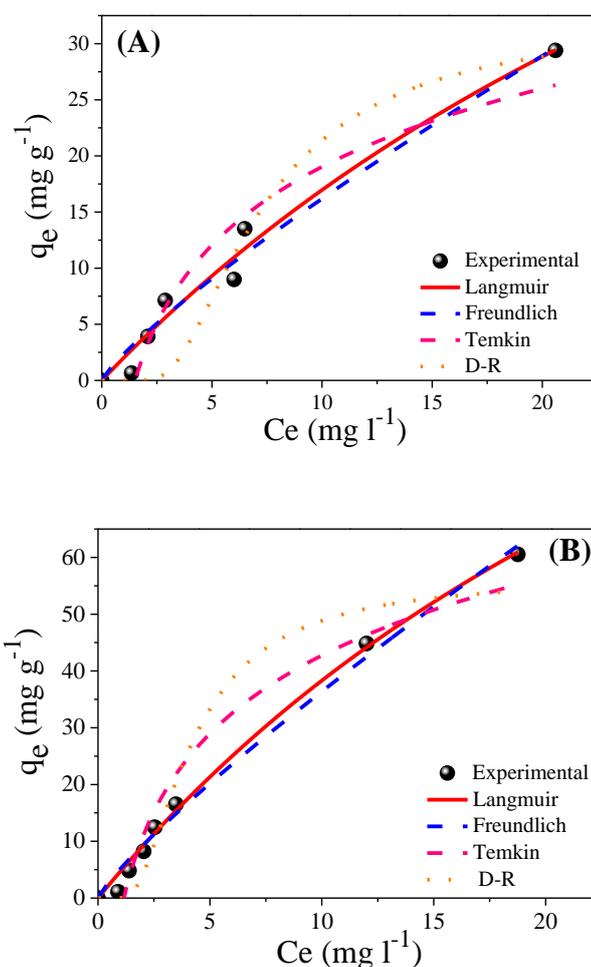


Figure 5. 11 : Isothermes d'adsorption du Rh6G sur MCM-41(A) et Al-MCM-41(B)

#### 5.4. Mécanisme d'adsorption

Les spectres infrarouges des adsorbants après adsorption de colorant Rh6G ainsi que le spectre de colorant Rh6G sont représentés sur la figure 5.12. L'identification des pics caractéristiques du colorant Rh6G est la suivante :  $1313 \text{ cm}^{-1}$  (élongation C-N) ;  $1610$

$\text{cm}^{-1}$  (élongation dans le cycle aromatique C-C) ;  $2979 \text{ cm}^{-1}$  (élongation C-H) ;  $1717 \text{ cm}^{-1}$  (vibration d'élongation C=O) [205]. De plus, le pic observé à  $1647 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation du groupe carbonyle (-COOH ou -CONH) et du groupe N-H des amines primaires [207].

Après l'adsorption du Rh6G, des modifications importantes ont été observés. On note, certains pics se déplacent ainsi que quelque pic apparaitre. Les bandes de vibrations à  $1069$  et  $1071 \text{ cm}^{-1}$  ont été déplacées vers le nombre d'onde inférieur jusqu'à  $1055$  et  $1051 \text{ cm}^{-1}$  de MCM-41 et Al-MCM-41, respectivement (figure 5.12), ce qui indique l'existence des interactions entre les molécules du Rh6G et la surface de l'adsorbant.

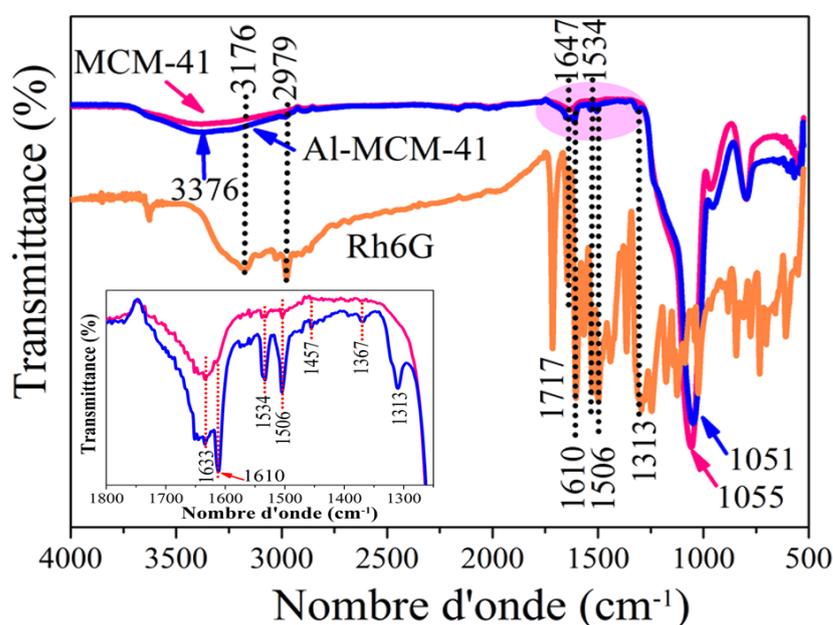


Figure 5. 12 : Spectre IR-TF des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41 après l'adsorption du colorant Rh6G

La bande à  $1637 \text{ cm}^{-1}$  a été déplacée vers le nombre d'onde inférieur jusqu'à  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , et la large bande -OH à  $3397 \text{ cm}^{-1}$  a été aussi déplacée vers le nombre d'onde inférieur jusqu'à  $3376 \text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène indique que la liaison hydrogène entre les groupes amine du colorant Rh6G avec les groupes -O-H de la surface du matériau mésoporeux, est le mécanisme d'interaction dominant. D'autre part, de nouvelles bandes ont été observées dans le spectre FTIR de Al-MCM-41 à  $1610$  et  $2981 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à l'élongation C-C du cycle aromatique et à la vibration d'élongation de C-H, respectivement. Cela peut-être probablement dû à l'existence d'une interaction n- $\pi$  entre Al-MCM-41 et Rh6G [208]. Par conséquent, la présence de nouvelles bandes et le

décalage des bandes de vibrations, confirme que les molécules du Rh6G ont été adsorbées avec succès à la surface du matériau mésoporeux.

Les interactions possibles entre les molécules du Rh6G et le matériau mésoporeux sont présentées sur la figure 5.13. D'après les résultats de l'analyse FTIR, certains changements significatifs sur la surface de l'adsorbant après l'adsorption du Rh6G pourraient être liés à l'interaction des molécules du Rh6G avec la surface du matériau mésoporeux par liaison d'hydrogène. Par conséquent, les groupes fonctionnels de l'amine des molécules du Rh6G pourraient interagir avec les groupes hydroxyles de surface (-OH) du matériau mésoporeux par liaison hydrogène, ce dernier jouant ainsi le mécanisme d'interaction dominant.

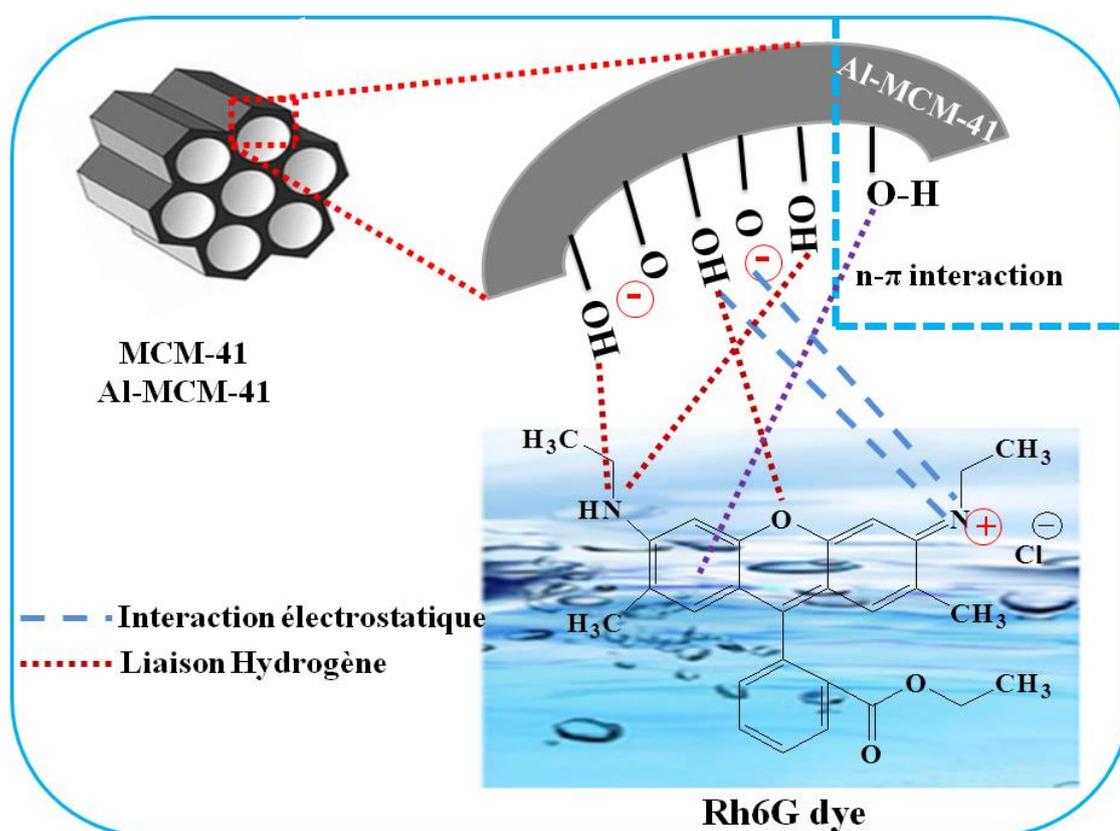


Figure 5. 13 : Mécanismes proposés pour l'adsorption du Rh6G par les deux adsorbants mésoporeux MCM-41 et Al-MCM-41

D'autre part, la charge négative de la surface MCM-41 et Al-MCM-41 due à la déprotonation des groupes silanol (Si-O<sup>-</sup>), peut développer une interaction électrostatique avec la charge positive (-N<sup>+</sup>) du colorant Rh6G. Par ailleurs, une autre interaction possible peut probablement impliquer sur la surface du matériau aluminosilicate Al-MCM-41 en

présence des molécules du colorant Rh6G (figure 5.13). L'oxygène du matériau Al-MCM-41 pourrait interagir avec le cycle aromatique du colorant Rh6G par une interaction n- $\pi$  [208]. Par conséquent, il a été trouvé que le mécanisme d'adsorption du colorant Rh6G sur le matériau mésoporeux (MCM-41 et Al-MCM-1) résulte principalement de deux interactions, électrostatique et liaison hydrogène. De plus, une autre interaction peut être probablement impliquée entre l'adsorbant Al-MCM-41 et le colorant Rh6G via l'interaction n- $\pi$ .

### 5.5. Comparaison de notre étude avec d'autres travaux

Afin de situer nos adsorbants, le tableau 5.6 expose une comparaison entre les valeurs de  $q_{max}$  obtenues à partir du modèle de Langmuir dans ce travail à celles rapportées dans la littérature. D'après ce tableau, la capacité d'adsorption maximale du Rh6G sur nos adsorbants est supérieure à celles des autres adsorbants. On peut conclure que les matériaux mésoporeux proposés dans cette étude, tiennent une très bonne place parmi les adsorbants cités dans la littérature.

Tableau 5. 6 : Comparaison de la capacité d'adsorption maximale de divers adsorbants pour l'élimination du colorant Rh6G

Adsorbants	pH	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Référence
Pec-g-PHEAA	-	43,50	[70]
Pec-g-PHEAA/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	57,20	[70]
Poudre de Coffee ground	-	17,37	[202]
Charbon actif	7	44,70	[209]
Coquille d'amande	8	32,60	[210]
C <sub>16</sub> /SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs	9	35,60	[195]
Oxyde de graphène	-	23,30	[211]
zéolithe faujasite Y	5-6	9,90	[205]
Polyaniline@TiO <sub>2</sub>	Neutre	94	[212]
Polyaniline@SiO <sub>2</sub>	Neutre	61	[212]
Clitoria fairchildiana (CF)	6.4	73,84	[198]
Biochar Magnétique (MB500)	7	9,42	[213]
MCM-41	6,4	<b>96,01</b>	Cette étude
Al-MCM-41	6,4	<b>187,39</b>	Cette étude

## 5.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du Rh6G par deux matériaux mésoporeux afin de sélectionner le matériau le plus adapté à une application à grand échelle dans la décontamination des eaux polluées par Rh6G. Cette étude a été réalisée en fonction du temps de la mise en équilibre, du pH de la suspension, de la masse de l'adsorbant, de la température et de la concentration initiale du Rh6G. L'étude cinétique a été modélisée par cinq modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre, diffusion intraparticulaire, diffusion de Boyd et Elovich. Les résultats obtenus ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre cinétique de l'adsorption du Rh6G par nos supports. L'étude de l'effet du pH a révélé que l'adsorption du Rh6G est favorisée à pH neutre pour Al-MCM-41, tandis que MCM-41 exhibe une bonne capacité de rétention du Rh6G à pH 9. L'étude de l'isotherme d'adsorption indique que le modèle de Langmuir est celui qui au mieux décrit le processus d'adsorption, ce qui reflète la nature homogène de la surface de ces solides. Le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire l'adsorption du Rh6G sur nos supports. Ce modèle nous a permis de calculer la capacité d'adsorption de nos supports qui s'avèrent être des valeurs remarquables en comparaison à d'autres adsorbants cités dans la littérature.

La température influe considérablement sur le taux d'adsorption du Rhodamine 6G par les deux matériaux élaborés. Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption de ce colorant sur le matériau mésoporeux est un processus spontané et exothermique. Par ailleurs, les valeurs de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) sont négatives sur les deux adsorbants, ce qui signifie que les molécules du colorant Rh6G à l'interface solide-liquide sont plus organisées.

Le mécanisme possible entre les molécules du colorant Rh6G et la surface du matériau mésoporeux (MCM-41 et Al-MCM-41) résulte principalement de deux interactions, électrostatique et liaison hydrogène. Une autre interaction peut probablement être impliquée entre l'oxygène du matériau Al-MCM-41 et le cycle aromatique du colorant Rh6G via l'interaction n- $\pi$ .

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail consiste à l'élaboration des matériaux poreux purement siliciques et aluminosilicates, et d'étudier leurs efficacités dans deux domaines d'application différents (catalyse et adsorption). La première partie est focalisée sur la modification des propriétés physico-chimiques de ces matériaux mésoporeux par deux procédés de synthèses, afin d'évaluer leurs activités catalytiques dans la réaction d'oxydation des alcools (primaire ou secondaire). L'insertion des métaux de transition tels que Ti, Fe et Cr dans les matériaux mésoporeux ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation humide et par la synthèse directe. Au cours de cette étude, les solides ainsi préparés sont caractérisés par différentes techniques d'analyses telles que DRX, IR-TF, BET, ATD-ATG, MEB/EDX, Fluorescences X et spectroscopie Raman. La caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés a abouti aux résultats ci-dessous :

Les spectres EDX montrent clairement la présence de différents éléments tels que Si, Al, Fe, Ti, Cr et O dans les matériaux mésoporeux. Ces résultats confirment ceux trouvés par les analyses Fluorescence X et spectroscopie Raman qui ont révélé aussi la présence de ces éléments sous forme des oxydes :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

L'analyse DRX aux bas angles a permis de confirmer que la structure hexagonale des matériaux est conservée et bien ordonnée, lors de l'insertion du métal (Ti, Fe ou Cr) par la méthode d'imprégnation. Tandis que l'insertion de ce dernier par synthèse directe affecte l'organisation de la phase hexagonale du matériau MCM-41. Les diffractogrammes aux larges angles révèlent que le caractère amorphe peut signifier une bonne dispersion des espèces métalliques dans la charpente mésoporeuse.

Selon la classification IUPAC, les isothermes obtenues pour l'ensemble des solides préparés sont du type IV, ce qui ressemble aux caractéristiques d'une texture mésoporeuse. Les matériaux poreux de types MCM-41 et Al-MCM-41 présentent de grandes surfaces spécifiques, des volumes poreux importants et des tailles de pores larges qui permettent leur utilisation dans les deux applications envisagées. Par ailleurs, la surface spécifique de  $998 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour MCM-41 est diminuée de façon drastique lors de l'incorporation du métal par synthèse directe. Ceci est fortement lié au blocage particulière de la porosité interne par l'insertion d'espèces métalliques.

Les clichés MEB ont montré que la morphologie des catalyseurs reste pratiquement conservée lors de l'incorporation des métaux de transition quel que soit le procédé de synthèse. Néanmoins, l'incorporation du fer par synthèse directe peut modifier considérablement la structure morphologique du matériau Al-MCM-41.

En premier lieu, une série de catalyseurs à base de titane sont préparés par deux procédés de synthèses et étudiés dans la réaction d'oxydation de l'alcool secondaire (1-phényl-1-propanol) en présence de  $H_2O_2$  sous atmosphère inerte à 30 °C. Cette étude a montré que ces catalyseurs se sont révélés très actifs avec une conversion de l'ordre de 80 à 99 % et une excellente sélectivité en propiophénone (100 %). L'insertion du titane dans le matériau Al-MCM-41 par imprégnation conduit à de meilleurs rendements (99 %). Le mixte Ti-Al conduit à une excellente activité catalytique. Ceci est probablement dû aux sites fortement acides générés par les espèces Al et Ti. En conséquence, le matériau Ti/Al-MCM-41 est un catalyseur prometteur dans l'oxydation d'alcool et peut être réutilisé jusqu'à cinq fois sans perte significative de son activité, ce qui lui confère un énorme potentiel dans les applications industrielles.

En deuxième lieu, une série de catalyseurs mésoporeux du type Al-MCM-41 à base de métaux de transition à savoir le fer et le chrome ont été préparés et étudiés dans la réaction d'oxydation de l'alcool primaire en présence de  $H_2O_2$  sous atmosphère inerte à 30°C. Les résultats obtenus montrent que l'insertion du chrome dans le matériau Al-MCM-41 conduit à la meilleure performance catalytique (90-96%) vis-à-vis de l'oxydation d'hexanol-1 par rapport à celle du fer. Ceci est expliqué par la meilleure dispersion du chrome sur Al-MCM-41 et à l'accessibilité de ces particules dans la charpente. Bien que l'incorporation de complexe acétylacétonate de chrome par synthèse directe affecte l'organisation de la phase hexagonale de Al-MCM-41, le taux de conversion d'hexanol-1 en acide hexanoïque assez élevée de l'ordre de 90 %, montre une meilleure performance catalytique. Il ressort de ces résultats que le chrome supporté sur Al-MCM-41 possède de meilleures propriétés catalytiques et semble donc être un très bon candidat pour l'oxydation catalytique de l'alcool primaire. Par ailleurs, les tests de réutilisation du catalyseur Cr(N)-Al-MCM-41 préparé par synthèse directe montrent que ce dernier peut être réutilisé jusqu'à trois fois sans perte significative de leur activité.

Un second volet, focalisé sur l'étude des performances de nos adsorbants (MCM-41 et Al-MCM-41) dans l'élimination du colorant cationique Rhodamine 6G via le procédé

d'adsorption en batch est réalisé. Les résultats obtenus ont montré que le phénomène d'adsorption de Rh6G sur nos adsorbants, est fortement influencé par le pH initial. La modélisation cinétique a montré que l'adsorption du Rh6G par nos adsorbants est beaucoup mieux représentée par une cinétique de pseudo-deuxième ordre avec des coefficients de corrélation satisfaisants ( $R^2 > 0,999$ ). Le temps nécessaire à fin d'atteindre l'équilibre est 60 minutes. L'étude d'isothermes d'adsorption via les modèles : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R), indique que l'équation de Langmuir fournit la meilleure représentation des équilibres d'adsorption du Rh6G sur les adsorbants étudiés. Le modèle de Langmuir nous a permis de calculer la capacité d'adsorption de nos supports qui s'avèrent être des valeurs remarquables en comparaison à d'autres adsorbants cités dans la littérature. Il ressort un processus d'adsorption favorable et une bonne affinité pour le système adsorbat/adsorbant.

L'étude thermodynamique a confirmé que le processus d'adsorption de Rh6G par les deux matériaux mésoporeux est spontané, exothermique et de nature physique. Au cours du processus d'adsorption du colorant Rh6G sur la surface du matériau Al-MCM-41, trois mécanismes possibles peuvent exister tels que l'interaction électrostatique, la liaison hydrogène et l'interaction n- $\pi$ .

En perspective, il serait intéressant de réaliser une étude plus approfondie de la réaction d'oxydation des alcools sur nos catalyseurs en présence du peroxyde d'hydrogène en phase liquide, en utilisant différents substrats dans les mêmes conditions. Il serait également intéressant d'utiliser nos catalyseurs pour d'autres transformations catalytiques utiles dans les industries chimiques et pharmaceutiques fines.

Il ressort de ces résultats que le matériau Al-MCM-41 est un adsorbant plus efficace dans l'élimination du colorant, et que le chrome supporté sur Al-MCM-41 semble être un très bon candidat pour l'oxydation catalytique de l'alcool primaire. Il est aussi proposé de prospecter la possibilité d'utiliser le matériau Al-MCM-41 comme adsorbant efficace dans l'élimination d'espèces du chrome par le processus d'adsorption afin de réduire l'impacte environnementale et de réutiliser ce dernier comme catalyseur hétérogène vis-à-vis de l'oxydation des alcools.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Tojo and M. Fernández, "Selective Oxidations of Primary Alcohols in Presence of Secondary Alcohols," *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: A Guide to Current Common Practice*, pp. 331-337, 2006.
- [2] R. Dai and Z. Guo, "Pd/Ni-Al hydrotalcite for base-free alcohol oxidation: Dependency of activity and selectivity on palladium precursors and reduction reagents," *Molecular Catalysis*, vol. 526, p. 112403, 2022.
- [3] Q. Han, X.-X. Guo, X.-T. Zhou, and H.-B. Ji, "Efficient selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by Ru-terpyridine complexes with molecular oxygen," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 112, p. 107544, 2020.
- [4] D. Waffel, B. Alkan, Q. Fu, Y. T. Chen, S. Schmidt, C. Schulz, *et al.*, "Towards Mechanistic Understanding of Liquid-Phase Cinnamyl Alcohol Oxidation with tert-Butyl Hydroperoxide over Noble-Metal-Free  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  Perovskites," *ChemPlusChem*, vol. 84, pp. 1155-1163, 2019.
- [5] Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, and Y. Yang, "Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 3480-3524, 2014.
- [6] C. Donze, P. Korovchenko, P. Gallezot, and M. Besson, "Aerobic selective oxidation of (hetero) aromatic primary alcohols to aldehydes or carboxylic acids over carbon supported platinum," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, pp. 621-629, 2007.
- [7] P. Korovchenko, C. Donze, P. Gallezot, and M. Besson, "Oxidation of primary alcohols with air on carbon-supported platinum catalysts for the synthesis of aldehydes or acids," *Catalysis Today*, vol. 121, pp. 13-21, 2007.
- [8] J. F. Elder, "Metal biogeochemistry in surface-water systems: a review of principles and concepts," 1988.
- [9] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, pp. 988-992, 1990.
- [10] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, *et al.*, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [11] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, *et al.*, "Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis," *Pure Appl. Chem*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [12] A. Taguchi and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials in catalysis," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 77, pp. 1-45, 2005.
- [13] J. Vernimmen, V. Meynen, and P. Cool, "Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials," *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 2, pp. 785-801, 2011.
- [14] G. J. d. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, "Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures," *Chemical reviews*, vol. 102, pp. 4093-4138, 2002.

- [15] A. Sayari, "Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 102, pp. 1-46, 1996.
- [16] V. Chaudhary and S. Sharma, "An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions," *Journal of Porous Materials*, vol. 24, pp. 741-749, 2017.
- [17] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, *et al.*, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [18] J. A. S. Costa, R. A. de Jesus, D. O. Santos, J. F. Mano, L. P. Romao, and C. M. Paranhos, "Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 291, p. 109698, 2020.
- [19] W. Cai, X. Ni, F. Meng, L. Sun, R. Wang, and S. Lin, "From Al-SBA-15 to Ga-SBA-15: Morphology and acidity evolution in the acid-free synthesis," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 335, p. 111823, 2022.
- [20] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, *et al.*, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, pp. 317-321, 1994.
- [21] J. A. S. Costa, R. A. de Jesus, D. O. Santos, J. B. Neris, R. T. Figueiredo, and C. M. Paranhos, "Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: a review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105259, 2021.
- [22] W. Zhang, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, "Tailoring the framework and textural mesopores of HMS molecular sieves through an electrically neutral ( $S^{\circ} I^{\circ}$ ) assembly pathway," *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 2491-2498, 1997.
- [23] T. Benamor, "Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée," Mulhouse, 2011.
- [24] a. C. Kresge, M. Leonowicz, W. J. Roth, J. Vartuli, and J. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [25] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3216-3251, 2006.
- [26] J. Vartuli, K. Schmitt, C. Kresge, W. Roth, M. Leonowicz, S. McCullen, *et al.*, "Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications," *Chemistry of Materials*, vol. 6, pp. 2317-2326, 1994.
- [27] M. Pirouzmand, A. M. Gharehbab, Z. Ghasemi, and S. A. Khaaje, "[CTA] Fe/MCM-41: An efficient and reusable catalyst for green synthesis of xanthene derivatives," *Arabian journal of chemistry*, vol. 10, pp. 1070-1076, 2017.
- [28] P. Yang, S. Gai, and J. Lin, "Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 3679-3698, 2012.
- [29] G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Göltner, "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica," *Nature*, vol. 378, pp. 366-368, 1995.
- [30] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. Maxwell, *et al.*, "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures," *Science*, vol. 261, pp. 1299-1303, 1993.

- [31] C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao, and M. E. Davis, "Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite," *Microporous Materials*, vol. 4, pp. 1-20, 1995.
- [32] P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, "Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds," *Nature*, vol. 368, pp. 321-323, 1994.
- [33] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves," *science*, vol. 267, pp. 865-867, 1995.
- [34] D. Zhao and Q. Huo, "J. Feng, BF Chmelka and GD Stucky," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, p. 6024, 1998.
- [35] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, and F. Fajula, "Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis," *New Journal of Chemistry*, vol. 27, pp. 73-79, 2003.
- [36] Y. Sang, H. Li, M. Zhu, K. Ma, Q. Jiao, and Q. Wu, "Catalytic performance of metal ion doped MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether," *Journal of Porous Materials*, vol. 20, pp. 1509-1518, 2013.
- [37] E. G. Vaschetto, G. A. Pecchi, S. G. Casuscelli, and G. A. Eimer, "Nature of the active sites in Al-MCM-41 nano-structured catalysts for the selective rearrangement of cyclohexanone oxime toward  $\epsilon$ -caprolactam," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 200, pp. 110-116, 2014.
- [38] S. P. Naik, V. Bui, T. Ryu, J. D. Miller, and W. Zmierzczak, "Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 381, pp. 183-190, 2010.
- [39] J. Weglarski, J. Datka, H. He, and J. Klinowski, "IR spectroscopic studies of the acidic properties of the mesoporous molecular sieve MCM-41," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 92, pp. 5161-5164, 1996.
- [40] S. Pollard, G. Fowler, C. Sollars, and R. Perry, "Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review," *Science of the total environment*, vol. 116, pp. 31-52, 1992.
- [41] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, and M. Barczak, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review," *Chemosphere*, vol. 58, pp. 1049-1070, 2005.
- [42] M. Dubinin and O. Kadlec, "Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents," *Carbon*, vol. 25, pp. 321-324, 1987.
- [43] C. L. Narasimhan, J. Thybaut, G. B. Marin, J. A. Martens, J. Denayer, and G. Baron, "Pore mouth physisorption of alkanes on ZSM-22: estimation of physisorption enthalpies and entropies by additivity method," *Journal of Catalysis*, vol. 218, pp. 135-147, 2003.
- [44] A. P. N. de Souza, Y. E. Licea, M. V. Colaço, J. D. Senra, and N. M. Carvalho, "Green iron oxides/amino-functionalized MCM-41 composites as adsorbent for anionic azo dye: Kinetic and isotherm studies," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 105062, 2021.
- [45] V. Dhiman and N. Kondal, "ZnO Nanoadsorbents: A potent material for removal of heavy metal ions from wastewater," *Colloid and Interface Science Communications*, vol. 41, p. 100380, 2021.
- [46] A. C. Sadiq, N. Y. Rahim, and F. B. M. Suah, "Adsorption and desorption of malachite green by using chitosan-deep eutectic solvents beads," *International journal of biological macromolecules*, vol. 164, pp. 3965-3973, 2020.

- [47] N. J. Krou, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques," 2010.
- [48] C. Creanga-Manole, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)," 2007.
- [49] S. K. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [50] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [51] S. Azizian, "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis," *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 276, pp. 47-52, 2004.
- [52] S. Y. Elovich and O. Larinov, "Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions," *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, vol. 2, pp. 209-216, 1962.
- [53] S. Chien and W. Clayton, "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 44, pp. 265-268, 1980.
- [54] G. McKay, "The adsorption of dyestuffs from aqueous solution using activated carbon. Analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion," *Chem. Engng.*, 1983.
- [55] W. Weber and J. Morris, "Water pollution symposium," *Proceedings of the second international conferenc. Pergamon, Oxford*, pp. 231-266, 1962.
- [56] G. Boyd, A. Adamson, and L. Myers Jr, "The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics1," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 69, pp. 2836-2848, 1947.
- [57] E. Klimiuk and M. Kuczajowska-Zadrozna, "The effect of poly (vinyl alcohol) on cadmium adsorption and desorption from alginate adsorbents," *Polish Journal of environmental studies*, vol. 11, pp. 375-384, 2002.
- [58] W. Xiao, Z. N. Garba, S. Sun, I. Lawan, L. Wang, M. Lin, *et al.*, "Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye," *Journal of Cleaner Production*, vol. 253, p. 119989, 2020.
- [59] H. Freundlich, "Über die adsorption in losungen [Adsorption in solution] â€ Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 57," 1906.
- [60] M. Temkin, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts," *Acta physiochim. URSS*, vol. 12, pp. 327-356, 1940.
- [61] D. Kavitha and C. Namasivayam, "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon," *Bioresource technology*, vol. 98, pp. 14-21, 2007.
- [62] C. Aharoni and D. L. Sparks, "Rates of Soil Chemical Processes," *Madison, WI; Soil Science Society of America*, pp. 1-18, 1991.
- [63] C. Pearce, J. Lloyd, and J. Guthrie, "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review," *Dyes and pigments*, vol. 58, pp. 179-196, 2003.
- [64] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters," *Journal of hazardous materials*, vol. 147, pp. 381-394, 2007.
- [65] M. Dubinin, "The equation of the characteristic curve of activated charcoal," in *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1947, pp. 327-329.

- [66] A. Q. Selim, E. A. Mohamed, M. Mobarak, A. M. Zayed, M. K. Seliem, and S. Komarneni, "Cr (VI) uptake by a composite of processed diatomite with MCM-41: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 260, pp. 84-92, 2018.
- [67] R. Jayalakshmi and J. Jeyanthi, "Simultaneous removal of binary dye from textile effluent using cobalt ferrite-alginate nanocomposite: Performance and mechanism," *Microchemical Journal*, vol. 145, pp. 791-800, 2019.
- [68] T. Wang, P. Zhao, N. Lu, H. Chen, C. Zhang, and X. Hou, "Facile fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101 (Cr) for effective removal of acid red 1 and orange G from aqueous solution," *Chemical Engineering Journal*, vol. 295, pp. 403-413, 2016.
- [69] J. Chen and X. Zhu, "Magnetic solid phase extraction using ionic liquid-coated core-shell magnetic nanoparticles followed by high-performance liquid chromatography for determination of Rhodamine B in food samples," *Food chemistry*, vol. 200, pp. 10-15, 2016.
- [70] P. Kulal and V. Badalamoole, "Magnetite nanoparticle embedded Pectin-graft-poly (N-hydroxyethylacrylamide) hydrogel: Evaluation as adsorbent for dyes and heavy metal ions from waste water," *International journal of biological macromolecules*, vol. 156, pp. 1408-1417, 2020.
- [71] E. Lagerspets, E. Valbonetti, A. Eronen, and T. Repo, "A new catalytic approach for aerobic oxidation of primary alcohols based on a Copper (I)-thiophene carbaldimines," *Molecular catalysis*, vol. 509, p. 111637, 2021.
- [72] A.-H. Lu, W.-C. Li, Z. Hou, and F. Schüth, "Molecular level dispersed Pd clusters in the carbon walls of ordered mesoporous carbon as a highly selective alcohol oxidation catalyst," *Chemical communications*, pp. 1038-1040, 2007.
- [73] M. Turner, V. B. Golovko, O. P. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, *et al.*, "Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters," *Nature*, vol. 454, pp. 981-983, 2008.
- [74] C. Xu, M. Cai, Y. Fang, X. Wang, Y. Chen, and L. Dai, "Enhanced performance of binary WO<sub>3</sub>/N-doped carbon composites for the catalytic oxidation of benzyl alcohol under mild conditions," *Molecular Catalysis*, vol. 510, p. 111690, 2021.
- [75] V. Hulea, E. Dumitriu, and F. Fajula, "Mild Oxidation of Organosulfur Compounds with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Metal-Containing Microporous and Mesoporous Catalysts," *Catalysts*, vol. 11, p. 867, 2021.
- [76] H. Targhan, P. Evans, and K. Bahrami, "A Review of the Role of Hydrogen Peroxide in Organic Transformations," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021.
- [77] M. Hudlicky, *Oxidations in organic chemistry*: American Chemical Society, 1990.
- [78] C. Xu, L. Zhang, Y. An, X. Wang, G. Xu, Y. Chen, *et al.*, "Promotional synergistic effect of Sn doping into a novel bimetallic Sn-W oxides/graphene catalyst for selective oxidation of alcohols using aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> without additives," *Applied Catalysis A: General*, vol. 558, pp. 26-33, 2018.
- [79] L. Ma, X. Guo, and L. Xiang, "Catalytic activity of Ag/SBA-15 for low-temperature gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, pp. 108-119, 2014.
- [80] J.-X. Wang, X.-T. Zhou, Q. Han, X.-X. Guo, X.-H. Liu, C. Xue, *et al.*, "Efficient and selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds at room temperature by a ruthenium complex catalyst and hydrogen peroxide," *New Journal of Chemistry*, vol. 43, pp. 19415-19421, 2019.
- [81] S. Ghorbani, R. Parnian, and E. Soleimani, "Pd nanoparticles supported on pyrazolone-functionalized hollow mesoporous silica as an excellent heterogeneous

- nanocatalyst for the selective oxidation of benzyl alcohol," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 952, p. 122025, 2021.
- [82] A. L. Cánepa, V. R. Elías, V. M. Vaschetti, E. V. Sabre, G. A. Eimer, and S. G. Casuscelli, "Selective oxidation of benzyl alcohol through eco-friendly processes using mesoporous V-MCM-41, Fe-MCM-41 and Co-MCM-41 materials," *Applied Catalysis A: General*, vol. 545, pp. 72-78, 2017.
- [83] R. Antony, R. Marimuthu, P. Vishnoi, and R. Murugavel, "Ethoxysilane appended M (II) complexes and their SiO<sub>2</sub>/MCM-41 supported forms as catalysts for efficient oxidation of secondary alcohols," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 469, pp. 173-182, 2018.
- [84] S. H. Abbas, F. Adam, and L. Muniandy, "Green synthesis of MCM-41 from rice husk and its functionalization with nickel (II) salen complex for the rapid catalytic oxidation of benzyl alcohol," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 305, p. 110192, 2020.
- [85] J. Zhao, Y. Zhang, L. Xu, F. Tian, T. Hu, and C. Meng, "Weak base favoring the synthesis of highly ordered V-MCM-41 with well-dispersed vanadium and the catalytic performances on selective oxidation of benzyl alcohol," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, pp. 1424-1435, 2020.
- [86] R. V. Sharma, K. K. Soni, and A. K. Dalai, "Preparation, characterization and application of sulfated Ti-SBA-15 catalyst for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde," *Catalysis Communications*, vol. 29, pp. 87-91, 2012.
- [87] M. Shenbagapushpam, T. Muthukumar, S. Mahakrishnan, and S. Kodirajan, "A reusable and heterogeneous Ti (IV) anchored MCM-41 catalyzed hydroacylation and hydroamination reactions," *Polyhedron*, vol. 206, p. 115355, 2021.
- [88] M. Saikia, D. Bhuyan, and L. Saikia, "Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on metal organic framework MIL-101 (Cr): characterization and catalytic activity," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, pp. 64-67, 2015.
- [89] A. Sedrpoushan, M. Heidari, and O. Akhavan, "Nanoscale graphene oxide sheets as highly efficient carbocatalysts in green oxidation of benzylic alcohols and aromatic aldehydes," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, pp. 745-757, 2017.
- [90] X. Wang, G. Wu, W. Wei, and Y. Sun, "Solvent-free oxidation of alcohols by hydrogen peroxide over chromium Schiff base complexes immobilized on MCM-41," *Transition Metal Chemistry*, vol. 35, pp. 213-220, 2010.
- [91] R. Cang, B. Lu, X. Li, R. Niu, J. Zhao, and Q. Cai, "Iron-chloride ionic liquid immobilized on SBA-15 for solvent-free oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Chemical Engineering Science*, vol. 137, pp. 268-275, 2015.
- [92] A. Maurya and C. Haldar, "Green, homogeneous oxidation of alcohols by dimeric copper (II) complexes," *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 74, pp. 885-904, 2021.
- [93] E. Skupien, R. J. Berger, V. P. Santos, J. Gascon, M. Makkee, M. T. Kreutzer, *et al.*, "Inhibition of a gold-based catalyst in benzyl alcohol oxidation: understanding and remediation," *Catalysts*, vol. 4, pp. 89-115, 2014.
- [94] L. Balapoor, R. Bikas, and M. Dargahi, "Catalytic oxidation of benzyl-alcohol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a dioxidomolybdenum (VI) complex," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 510, p. 119734, 2020.
- [95] X. Liu, F. Yang, S. Gao, B. Shao, S. Zhou, and Y. Kong, "Preparation of ZSM-5 containing vanadium and Brønsted acid sites with high promoting of styrene oxidation using 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, pp. 1302-1310, 2020.

- [96] A. Lebedeva, "Nanomatériaux à base de ruthénium et de manganèse pour l'oxydation catalytique d'hydrocarbures dans l'eau," Rennes 1, 2017.
- [97] W. Gao, F. Li, H. Huo, Y. Yang, X. Wang, Y. Tang, *et al.*, "Investigation of hollow bimetal oxide nanomaterial and their catalytic activity for selective oxidation of alcohol," *Molecular Catalysis*, vol. 448, pp. 63-70, 2018.
- [98] M. Ali, M. Rahman, S. M. Sarkar, and S. B. A. Hamid, "Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, 2014.
- [99] P. Cruz, Y. Perez, I. del Hierro, and M. Fajardo, "Copper, copper oxide nanoparticles and copper complexes supported on mesoporous SBA-15 as catalysts in the selective oxidation of benzyl alcohol in aqueous phase," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 220, pp. 136-147, 2016.
- [100] G. Wu, X. Wang, X. Liu, K. Ding, F. Zhang, and X. Zhang, "Environmental benign oxidation of benzyl alcohol catalyzed by sulphonato-salphen–chromium (III) complexes immobilized on MCM-41," *Catalysis letters*, vol. 144, pp. 364-371, 2014.
- [101] L. M. Correia, M. M. Soliman, C. M. Granadeiro, S. S. Balula, L. M. Martins, A. J. Pombeiro, *et al.*, "Vanadium C-scorpionate supported on mesoporous aptes-functionalized SBA-15 as catalyst for the peroxidative oxidation of benzyl alcohol," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 320, p. 111111, 2021.
- [102] C. M. Aiube and J. L. de Macedo, "Catalytic properties of Ce-MCM-41 prepared with ceric ammonium nitrate in the liquid-phase oxidation of benzyl alcohol," *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 112326, 2022.
- [103] S. Samanta, N. Mal, and A. Bhaumik, "Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 236, pp. 7-11, 2005.
- [104] A. Sakthivel and P. Selvam, "Mesoporous (Cr) MCM-41: A mild and efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of cyclohexane," *Journal of Catalysis*, vol. 211, pp. 134-143, 2002.
- [105] S. E. Dapurkar, A. Sakthivel, and P. Selvam, "Novel mesoporous (Cr) MCM-48 molecular sieves: Promising heterogeneous catalysts for selective oxidation reactions," *New Journal of Chemistry*, vol. 27, pp. 1184-1190, 2003.
- [106] Z. A. Aldhawi, N. A. Alomair, H. Kochkar, and C. G. Revathy, "One pot synthesis of chromium incorporated SBA-16 under acid medium-Application in the selective oxidation of benzyl alcohol derivatives," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, p. 103861, 2022.
- [107] Z. Miao, J. Zhou, Z. Li, D. Liu, J. Zhao, L. Chou, *et al.*, "Ordered mesoporous chromium–zirconium oxophosphate composites with homogeneously dispersed chromium oxide: synthesis, characterization and application in liquid phase oxidation of benzyl alcohol and ethylbenzene," *Journal of Materials Science*, vol. 52, pp. 12141-12155, 2017.
- [108] J. J. Plata, L. C. Pacheco, E. R. Remesal, M. O. Masa, L. Vega, A. M. Márquez, *et al.*, "Analysis of the variables that modify the robustness of Ti-SiO<sub>2</sub> catalysts for alkene epoxidation: Role of silylation, deactivation and potential solutions," *Molecular Catalysis*, vol. 459, pp. 55-60, 2018.
- [109] P. Tamizhdurai, A. Abilarasu, S. Narayanan, C. Ragupathi, M. Govindasamy, A. A. Ghfar, *et al.*, "The catalytic reactivity of titanium dioxide supported on SBA-15 catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol," *Journal of Porous Materials*, vol. 28, pp. 1787-1796, 2021.

- [110] G. A. Eimer, S. G. Casuscelli, G. E. Ghione, M. E. Crivello, and E. R. Herrero, "Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 298, pp. 232-242, 2006.
- [111] M. Fadhli, I. Khedher, and J. M. Fraile, "Modified Ti/MCM-41 catalysts for enantioselective epoxidation of styrene," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 420, pp. 282-289, 2016.
- [112] J. He, W.-p. Xu, D. G. Evans, X. Duan, and C.-y. Li, "Role of pore size and surface properties of Ti-MCM-41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in the liquid phase," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 44, pp. 581-586, 2001.
- [113] T. Miyaji, P. Wu, and T. Tatsumi, "Selective oxidation of propylene to propylene oxide over Ti-MCM-41 supporting metal nitrate," *Catalysis today*, vol. 71, pp. 169-176, 2001.
- [114] K. Zhou, X.-D. Xie, and C.-T. Chang, "Photocatalytic degradation of tetracycline by Ti-MCM-41 prepared at room temperature and biotoxicity of degradation products," *Applied Surface Science*, vol. 416, pp. 248-258, 2017.
- [115] A. Wróblewska, P. Miądlicki, J. Tołpa, J. Sreńscek-Nazzal, Z. C. Koren, and B. Michalkiewicz, "Influence of the titanium content in the Ti-MCM-41 catalyst on the course of the  $\alpha$ -pinene isomerization process," *Catalysts*, vol. 9, p. 396, 2019.
- [116] S. Liu, K. You, J. Song, R. Deng, F. Zhao, P. Liu, *et al.*, "Supported TiO<sub>2</sub>/MCM-41 as an efficient and eco-friendly catalyst for highly selective preparation of cyclohexanone oxime from solvent-free liquid phase oxidation of cyclohexylamine with molecular oxygen," *Applied Catalysis A: General*, vol. 568, pp. 76-85, 2018.
- [117] Y. Wang, G. Wang, M. Yang, L. Tan, W. Dong, and R. Luck, "Highly efficient olefin oxidation catalysts based on regular nano-particles of titanium-containing mesoporous molecular sieves," *Journal of colloid and interface science*, vol. 353, pp. 519-523, 2011.
- [118] M. Bidaoui, C. Especel, N. Bouchenafa-Saib, D. Duprez, O. Mohammedi, and S. Royer, "Citral hydrogenation on high surface area mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> supported Pt nanocomposites: Effect of titanium loading and reduction temperature on the catalytic performances," *Applied Catalysis A: General*, vol. 445, pp. 14-25, 2012.
- [119] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, and M. G. Verduna, "Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts," *Catalysis Today*, vol. 55, pp. 61-69, 2000.
- [120] N. Al-Hayek and M. Doré, "Oxydation des phenols par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en presence de fer supporte sur alumine," *Water Research*, vol. 24, pp. 973-982, 1990.
- [121] D. Kumar, K. Schumacher, C. d. F. von Hohenesche, M. Grün, and K. Unger, "MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187, pp. 109-116, 2001.
- [122] N. He, C. Yang, Q. Dai, J. Wang, C. Yuan, and Z. Lu, "Studies on the state of Fe and La in MCM-41 mesoporous molecular sieve materials by TG analysis and other techniques," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 61, pp. 827-837, 2000.
- [123] M. Alves and H. O. Pastore, "On the synthesis of ferrisilicates mesoporous molecular sieves," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 47, pp. 397-406, 2001.
- [124] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.

- [125] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, pp. 373-380, 1951.
- [126] M. I. Zaki and H. Knözlmgem, "Characterization of oxide surfaces by adsorption of carbon monoxide—a low temperature infrared spectroscopy study," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 43, pp. 1455-1459, 1987.
- [127] H. Faghihian and M. Naghavi, "Synthesis of Amine-Functionalized MCM-41 and MCM-48 for removal of heavy metal ions from aqueous solutions," *Separation Science and Technology*, vol. 49, pp. 214-220, 2014.
- [128] A. J. Khan, J. Song, K. Ahmed, A. Rahim, P. L. O. Volpe, and F. Rehman, "Mesoporous silica MCM-41, SBA-15 and derived bridged polysilsesquioxane SBA-PMDA for the selective removal of textile reactive dyes from wastewater," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 298, p. 111957, 2020.
- [129] J. J. Zou, N. Chang, X. Zhang, and L. Wang, "Isomerization and dimerization of pinene using Al-incorporated MCM-41 mesoporous materials," *ChemCatChem*, vol. 4, pp. 1289-1297, 2012.
- [130] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, and H. Gies, "Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41," *Microporous Materials*, vol. 6, pp. 375-383, 1996.
- [131] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and applied chemistry*, vol. 87, pp. 1051-1069, 2015.
- [132] X. N. Pham, M. B. Nguyen, and H. V. Doan, "Direct synthesis of highly ordered Ti-containing Al-SBA-15 mesostructured catalysts from natural halloysite and its photocatalytic activity for oxidative desulfurization of dibenzothiophene," *Advanced Powder Technology*, vol. 31, pp. 3351-3360, 2020.
- [133] Q. Zhang, Y. Zhai, F. Wang, X. Zhang, G. Lv, Y. Liu, *et al.*, "One-step controllable strategy for synthesizing hierarchical Fe-MFI/MCM-41 composites using CTAB as a dual-functional template," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 329, p. 111515, 2022.
- [134] L. Kuboňová, P. Peikertova, K. M. Kutlákova, K. Jirátová, G. Słowik, L. Obalova, *et al.*, "Catalytic activity of cobalt grafted on ordered mesoporous silica materials in N<sub>2</sub>O decomposition and CO oxidation," *Molecular Catalysis*, vol. 437, pp. 57-72, 2017.
- [135] F. J. Méndez, O. E. Franco-López, X. Bokhimi, D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, and T. E. Klimova, "Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 219, pp. 479-491, 2017.
- [136] W.-H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, *et al.*, "Direct synthesis and characterization of titanium-substituted mesoporous molecular sieve SBA-15," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 3413-3421, 2002.
- [137] K. M. S. Khalil, "Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature," *Journal of colloid and interface science*, vol. 315, pp. 562-568, 2007.
- [138] N. Fellenz, J. Bengoa, S. Marchetti, and A. Gervasini, "Influence of the Brønsted and Lewis Acid Sites on the Catalytic Activity and Selectivity of Fe/MCM-41 System," *Applied catalysis a: general*, vol. 435, pp. 187-196, 2012.

- [139] A. Kundu and A. Mondal, "Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue selective adsorption and photocatalysis of malachite green from aqueous solution using layered Na-intercalated Cu-doped Titania," *Applied clay science*, vol. 183, p. 105323, 2019.
- [140] A. García, M. Rosales, M. Thomas, and G. Golemme, "Arsenic photocatalytic oxidation over TiO<sub>2</sub>-loaded SBA-15," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, p. 106443, 2021.
- [141] G. Lv, Y. Chen, X. Zou, J. Wang, T. Wang, F. Wang, *et al.*, "Charge transformation of framework titanium (IV) into titanium (III) in vanadium-titanium doped MFI zeolite for enhanced alkene epoxidation," *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 112035, 2022.
- [142] J. Andas, F. Adam, I. A. Rahman, and Y. H. Taufiq-Yap, "Optimization and mechanistic study of the liquid-phase oxidation of naphthalene over biomass-derived iron catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 252, pp. 382-392, 2014.
- [143] S. Shen and L. Guo, "Structural, textural and photocatalytic properties of quantum-sized In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sensitized Ti-MCM-41 prepared by ion-exchange and sulfidation methods," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 2629-2635, 2006.
- [144] R. Zukerman, L. Vradman, L. Titelman, L. Zeiri, N. Perkas, A. Gedanken, *et al.*, "Effect of SBA-15 microporosity on the inserted TiO<sub>2</sub> crystal size determined by Raman spectroscopy," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, pp. 53-59, 2010.
- [145] L. Gueci, F. Ferrante, A. Prestianni, F. Arena, and D. Duca, "Benzyl alcohol to benzaldehyde oxidation on MnO<sub>x</sub> clusters: Unraveling atomistic features," *Molecular Catalysis*, vol. 513, p. 111735, 2021.
- [146] D. Waffel, E. Budiyanto, T. Porske, J. Büker, T. Falk, Q. Fu, *et al.*, "Investigation of Synergistic Effects between Co and Fe in Co<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Spinel Catalysts for the Liquid-Phase Oxidation of Aromatic Alcohols and Styrene," *Molecular Catalysis*, vol. 498, p. 111251, 2020.
- [147] C. Perego and R. Millini, "Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 3956-3976, 2013.
- [148] S. Abd Hamid, M. M. Ambursa, P. Sudarsanam, L. H. Voon, and S. K. Bhargava, "Effect of Ti loading on structure-activity properties of Cu-Ni/Ti-MCM-41 catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol," *Catalysis Communications*, vol. 94, pp. 18-22, 2017.
- [149] J. Silvestre-Albero, M. E. Domine, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, F. Rodriguez-Reinoso, *et al.*, "Spectroscopic, calorimetric, and catalytic evidences of hydrophobicity on Ti-MCM-41 silylated materials for olefin epoxidations," *Applied Catalysis A: General*, vol. 507, pp. 14-25, 2015.
- [150] R. Palkovits, C. von Malotki, M. Baumgarten, K. Müllen, C. Baltes, M. Antonietti, *et al.*, "Development of Molecular and Solid Catalysts for the Direct Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol," *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, vol. 3, pp. 277-282, 2010.
- [151] L. Benatallah, S. Sabour, N. Bouchenafa-Saib, and O. Bekhti-Mohammed, "Oxydation de l'hexanol-1 en presence du systeme" montmorillonite-chrome ou chrome-aluminium/(TBHP).", *Journal of the Algerian Chemical Society/Journal de Société Algérienne de Chimie*, vol. 18, 2008.
- [152] J.-M. Brégeault, "Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition," 1992.
- [153] M. P. Chaudhari and S. B. Sawant, "Kinetics of heterogeneous oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide," *Chemical engineering journal*, vol. 106, pp. 111-118, 2005.

- [154] J. Bedoya, R. Valdez, L. Cota, M. Alvarez-Amparán, and A. Olivas, "Performance of Al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production," *Catalysis Today*, vol. 388, pp. 55-62, 2022.
- [155] E. C. Santos, L. S. Costa, E. S. Oliveira, R. A. Bessa, A. D. Freitas, C. P. Oliveira, *et al.*, "Al-MCM-41 synthesized from kaolin via hydrothermal route: structural characterization and use as an efficient adsorbent of methylene blue," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 29, pp. 2378-2386, 2018.
- [156] P. Sirinwaranon, V. Sricharoenchaikul, and D. Atong, "Catalytic performance of Co, Fe on MCM-41 synthesized from illite waste for gasification of torrefied cassava rhizome," *Energy Reports*, vol. 7, pp. 149-162, 2021.
- [157] J. E. Sánchez-Velandia and A. L. Villa, "Isomerization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene epoxides over Fe or Cu supported MCM-41 and SBA-15 materials," *Applied Catalysis A: General*, vol. 580, pp. 17-27, 2019.
- [158] K. Takehira, Y. Ohishi, T. Shishido, T. Kawabata, K. Takaki, Q. Zhang, *et al.*, "Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>," *Journal of Catalysis*, vol. 224, pp. 404-416, 2004.
- [159] A. S. Al-Awadi, A. M. El-Toni, M. Alhoshan, A. Khan, J. P. Labis, A. Al-Fatesh, *et al.*, "Impact of precursor sequence of addition for one-pot synthesis of Cr-MCM-41 catalyst nanoparticles to enhance ethane oxidative dehydrogenation with carbon dioxide," *Ceramics International*, vol. 45, pp. 1125-1134, 2019.
- [160] I. Ursachi, A. Stancu, and A. Vasile, "Magnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCM-41 nanocomposites: preparation, characterization, and catalytic activity for methylene blue degradation," *Journal of colloid and interface science*, vol. 377, pp. 184-190, 2012.
- [161] M. F. Farias, Y. S. Domingos, G. J. T. Fernandes, F. L. Castro, V. J. Fernandes Jr, M. J. F. Costa, *et al.*, "Effect of acidity in the removal-degradation of benzene in water catalyzed by Co-MCM-41 in medium containing hydrogen peroxide," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 258, pp. 33-40, 2018.
- [162] A. Charmot, "Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique," Université de Poitiers, 2006.
- [163] P. Van den Brink, A. Scholten, A. Van Wageningen, M. Lamers, A. Van Dillen, and J. Geus, "The use of chelating agents for the preparation of iron oxide catalysts for the selective oxidation of hydrogen sulfide," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 63, ed: Elsevier, 1991, pp. 527-536.
- [164] P. J. Wesson and R. Q. Snurr, "Modified temperature programmed desorption evaluation of hydrocarbon trapping by CsMOR zeolite under cold start conditions," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 125, pp. 35-38, 2009.
- [165] Y. Song, P. Huang, H. Li, R. Li, W. Zhan, Y. Du, *et al.*, "Uptake of arsenic (V) using iron and magnesium functionalized highly ordered mesoporous MCM-41 (Fe/Mg-MCM-41) as an effective adsorbent," *Science of The Total Environment*, vol. 833, p. 154858, 2022.
- [166] P. Pan, M. Li, Y. Liu, Y. Feng, and X. Li, "Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2, 5-diformylfuran by TEMPO-assisted magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ mSiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-Cu (II) catalytic system," *Molecular Catalysis*, vol. 530, p. 112622, 2022.
- [167] C. Li, "Identifying the isolated transition metal ions/oxides in molecular sieves and on oxide supports by UV resonance Raman spectroscopy," *Journal of Catalysis*, vol. 216, pp. 203-212, 2003.

- [168] Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, *et al.*, "Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 84, pp. 41-49, 2005.
- [169] N. Ulagappan and C. Rao, "Synthesis and characterization of the mesoporous chromium silicates, Cr-MCM-41," *Chemical Communications*, pp. 1047-1048, 1996.
- [170] F. Rahmani, M. Haghghi, and B. Mohammadkhani, "Enhanced dispersion of Cr nanoparticles over nanostructured ZrO<sub>2</sub>-doped ZSM-5 used in CO<sub>2</sub>-oxydehydrogenation of ethane," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 242, pp. 34-49, 2017.
- [171] G. Calleja, J. Aguado, A. Carrero, and J. Moreno, "Ethylene polymerization over chromium supported onto SBA-15 mesoporous materials," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 158, ed: Elsevier, 2005, pp. 1453-1460.
- [172] M. Vuurman, D. Stufkens, A. Oskam, J. Moulijn, and F. Kapteijn, "Raman spectra of chromium oxide species in CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Journal of molecular catalysis*, vol. 60, pp. 83-98, 1990.
- [173] S. Yang, D. He, L. Zhang, Y. Zhang, J. Lu, and Y. Luo, "Toxic chromium treatment induce amino-assisted electrostatic adsorption for the synthesis of highly dispersed chromium catalyst," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 417, p. 126155, 2021.
- [174] L. Zhang, D. He, J. Lu, J. Yan, and Y. Luo, "Catalytic properties and nature of active centers of Cr/MCM-41 in catalytic abatement of sulfur-containing VOC of methanethiol," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 24, p. 101975, 2021.
- [175] Z. Zhu, Z. Chang, and L. Kevan, "Synthesis and characterization of mesoporous chromium-containing silica tube molecular sieves CrMCM-41," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 2680-2688, 1999.
- [176] P. Tamizhdurai, S. Sakthinathan, P. S. Krishnan, A. Ramesh, A. Abilarasu, V. Mangesh, *et al.*, "Highly selective oxidation of benzyl alcohol over Pt-sulphated zirconia supported on SBA-15 catalyst by using a high-pressure fixed bed reactor," *Polyhedron*, vol. 155, pp. 390-397, 2018.
- [177] B. Chatelet, L. Joucla, J.-P. Dutasta, A. Martinez, and V. Dufaud, "Immobilization of a N-substituted azaphosphatrane in nanopores of SBA-15 silica for the production of cyclic carbonates," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 14164-14172, 2014.
- [178] B. Li, K. Wu, T. Yuan, C. Han, J. Xu, and X. Pang, "Synthesis, characterization and catalytic performance of high iron content mesoporous Fe-MCM-41," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 151, pp. 277-281, 2012.
- [179] N. T. Thao, N. T. Nhu, and K.-S. Lin, "Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over sepiolite loaded chromium oxide catalysts," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 83, pp. 10-22, 2018.
- [180] R. J. Mahalingam, S. K. Badamali, and P. Selvam, "Oxidation of phenols over mesoporous (Cr) MCM-41 molecular sieves," *Chemistry letters*, vol. 28, pp. 1141-1142, 1999.
- [181] F. Javidfar, M. Fadaeian, and J. S. Ghomi, "Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ GO Nanocomposites Modified with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Selective Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes," *Polycyclic Aromatic Compounds*, vol. 42, pp. 5638-5648, 2022.
- [182] M. Jourshabani, A. Badieli, Z. Shariatnia, N. Lashgari, and G. Mohammadi Ziarani, "Fe-supported SBA-16 type cage-like mesoporous silica with enhanced catalytic

- activity for direct hydroxylation of benzene to phenol," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 3900-3908, 2016.
- [183] S. Jarupinthusophon, U. Thong-In, and W. Chavasiri, "Catalytic oxidative cleavage of terminal olefins by chromium (III) stearate," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 270, pp. 289-294, 2007.
- [184] N. Noshiranzadeh, R. Bikas, K. Ślepokura, M. Mayeli, and T. Lis, "Synthesis, characterization and catalytic activity of new Cr (III) complex in oxidation of primary alcohols to aldehydes," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 421, pp. 176-182, 2014.
- [185] P. Subramaniam, S. S. Devi, and S. Anbarasan, "Proximal effect of the nitrogen bases in the oxidative decarboxylation of phenylsulfinylacetic acids by oxo (salen) chromium (V) complexes," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 390, pp. 159-168, 2014.
- [186] R. M. Martín-Aranda and J. Čejka, "Recent advances in catalysis over mesoporous molecular sieves," *Topics in Catalysis*, vol. 53, pp. 141-153, 2010.
- [187] R. Anuradha, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Pore size independent regioselective cyclohexylation of ethylbenzene," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 272, pp. 198-206, 2007.
- [188] S. Khattri and M. Singh, "Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption," *Journal of hazardous materials*, vol. 167, pp. 1089-1094, 2009.
- [189] Y. Shu, Y. Shao, X. Wei, X. Wang, Q. Sun, Q. Zhang, *et al.*, "Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 214, pp. 88-94, 2015.
- [190] A. De Araujo, V. Fernandes, and G. Fernandes, "Determination of Ca/NaY zeolite acidity by TG and DSC," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 49, pp. 567-572, 1997.
- [191] R. Carvajal, P.-J. Chu, and J. H. Lunsford, "The role of polyvalent cations in developing strong acidity: a study of lanthanum-exchanged zeolites," *Journal of Catalysis*, vol. 125, pp. 123-131, 1990.
- [192] A. Mathew, S. Parambadath, M. J. Barnabas, H. J. Song, J.-S. Kim, S. S. Park, *et al.*, "Rhodamine 6G assisted adsorption of metanil yellow over succinamic acid functionalized MCM-41," *Dyes and Pigments*, vol. 131, pp. 177-185, 2016.
- [193] T. Shen, L. Wang, Q. Zhao, S. Guo, and M. Gao, "Single and simultaneous adsorption of basic dyes by novel organo-vermiculite: A combined experimental and theoretical study," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 601, p. 125059, 2020.
- [194] S. K. Das, J. Bhowal, A. R. Das, and A. K. Guha, "Adsorption behavior of rhodamine B on rhizopus oryzae biomass," *Langmuir*, vol. 22, pp. 7265-7272, 2006.
- [195] Y.-P. Chang, C.-L. Ren, Q. Yang, Z.-Y. Zhang, L.-J. Dong, X.-G. Chen, *et al.*, "Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 8610-8616, 2011.
- [196] N. Jarrah, "Competitive adsorption isotherms of rhodium 6G and methylene blue on activated carbon prepared from residual fuel oil," *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 5, pp. 4319-4326, 2017.
- [197] M. Haroon, L. Wang, H. Yu, R. S. Ullah, R. U. Khan, Q. Chen, *et al.*, "Synthesis of carboxymethyl starch-g-polyvinylpyrrolidones and their properties for the

- adsorption of Rhodamine 6G and ammonia," *Carbohydrate polymers*, vol. 186, pp. 150-158, 2018.
- [198] A. M. B. da Silva, N. O. Serrão, G. de Gusmão Celestino, M. L. Takeno, N. T. B. Antunes, S. Iglauer, *et al.*, "Removal of rhodamine 6G from synthetic effluents using *Clitoria fairchildiana* pods as low-cost biosorbent," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 2868-2880, 2020.
- [199] A. Hamadi, N. Yeddou-Mezenner, and A. Lounis, "Eco-Friendly *scolymus hispanicus* for the Removal of Basic Blue 41," *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, vol. 40, pp. 511-523, 2021.
- [200] S. Abdolapour, A. Farrokhnia, and Z. Abbasi, "Removal of Pb (II) Ion and Safranin Dye from Aqueous Solution by Sheep Wool," *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, vol. 38, 2019.
- [201] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng, and Y. Wang, "Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 65, pp. 4-12, 2015.
- [202] K. Shen and M. Gondal, "Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, pp. S120-S127, 2017.
- [203] K. G. Bhattacharyya and A. Sharma, "Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder," *Journal of hazardous materials*, vol. 113, pp. 97-109, 2004.
- [204] A. A. Ibrahim, R. S. Salama, S. A. El-Hakam, A. S. Khder, and A. I. Ahmed, "Synthesis of 12-tungstophosphoric acid supported on Zr/MCM-41 composite with excellent heterogeneous catalyst and promising adsorbent of methylene blue," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 631, p. 127753, 2021.
- [205] D. Viboonratanasri, S. Pabchanda, and P. Prompinit, "Rapid and simple preparation of rhodamine 6G loaded HY zeolite for highly selective nitrite detection," *Applied Surface Science*, vol. 440, pp. 1261-1268, 2018.
- [206] H.-M. Yang, S.-C. Jang, S. B. Hong, K.-W. Lee, C. Roh, Y. S. Huh, *et al.*, "Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 657, pp. 387-393, 2016.
- [207] T. Atugoda, C. Gunawardane, M. Ahmad, and M. Vithanage, "Mechanistic Interaction of Ciprofloxacin on Zeolite modified Seaweed (*Sargassum crassifolium*) derived Biochar: Kinetics, Isotherm and Thermodynamics," *Chemosphere*, p. 130676, 2021.
- [208] H. N. Tran, Y.-F. Wang, S.-J. You, and H.-P. Chao, "Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: the importance of  $\pi$ - $\pi$  interactions," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 107, pp. 168-180, 2017.
- [209] G. Annadurai, R.-S. Juang, and D.-J. Lee, "Adsorption of rhodamine 6G from aqueous solutions on activated carbon," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 36, pp. 715-725, 2001.
- [210] H. B. Senturk, D. Ozdes, and C. Duran, "Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent," *Desalination*, vol. 252, pp. 81-87, 2010.
- [211] H. Ren, D. D. Kulkarni, R. Kodiyath, W. Xu, I. Choi, and V. V. Tsukruk, "Competitive adsorption of dopamine and rhodamine 6G on the surface of graphene oxide," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 2459-2470, 2014.

- [212] M. Maruthapandi, L. Eswaran, J. H. Luong, and A. Gedanken, "Sonochemical preparation of polyaniline@ TiO<sub>2</sub> and polyaniline@ SiO<sub>2</sub> for the removal of anionic and cationic dyes," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 62, p. 104864, 2020.
- [213] T. Suwunwong, P. Patho, P. Choto, and K. Phoungthong, "Enhancement the rhodamine 6G adsorption property on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-composited biochar derived from rice husk," *Materials Research Express*, vol. 7, p. 025511, 2020.

## APPENDICE A

### COURBES D'ETALONNAGES

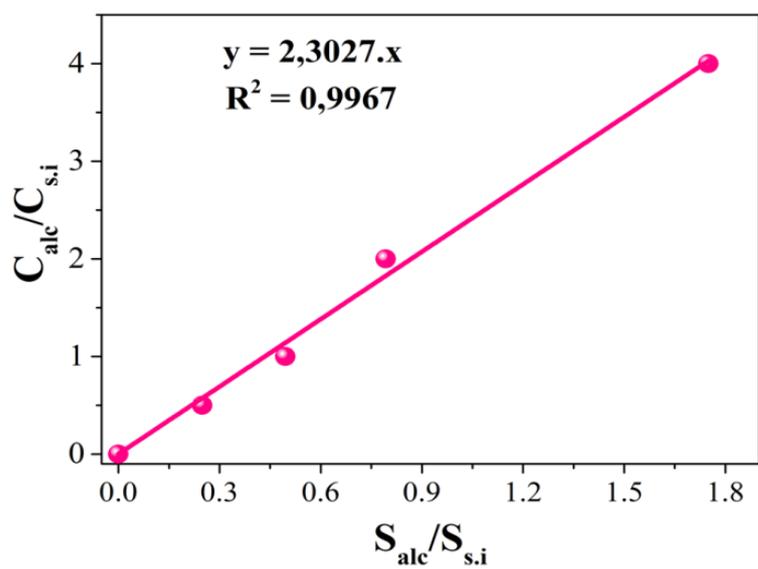


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l' hexanol-1

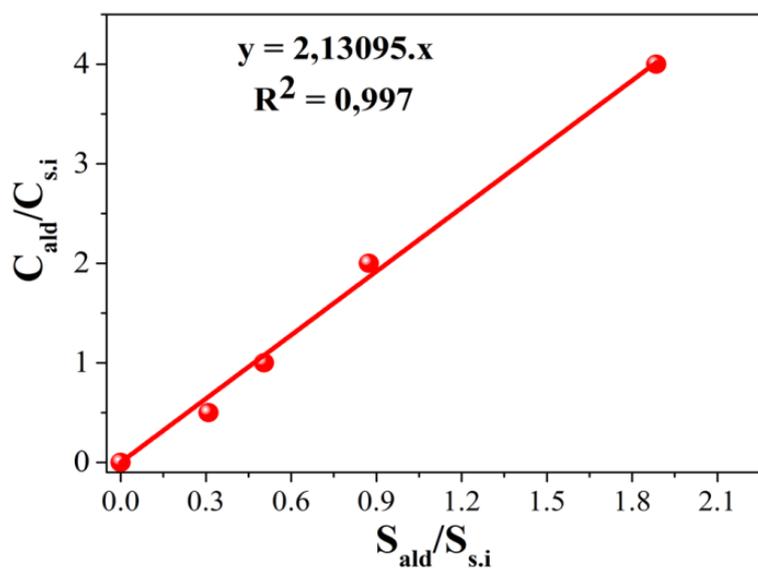


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de l'hexanal

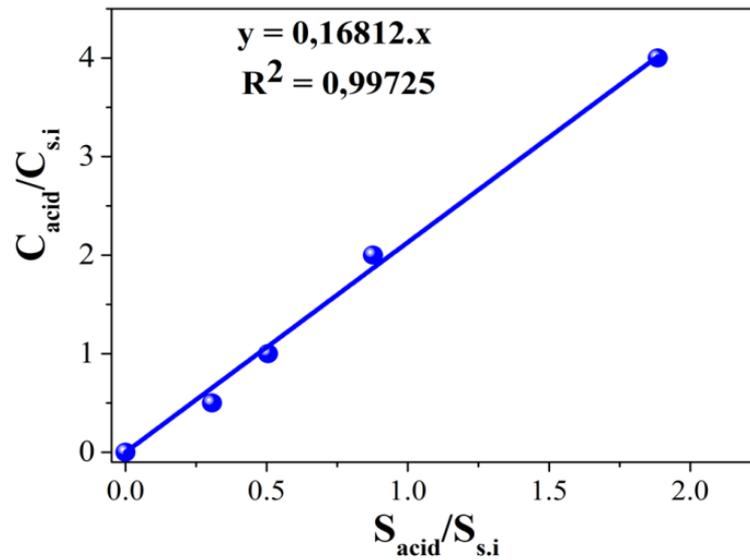


Figure 3 : Courbe d'étalonnage de l'acide hexanoïque

$C_i$  : Concentration de produit i (alcool, aldéhyde ou acide).

$C_{s,i}$  : Concentration de l'étalon interne.

$S_i$  : surface mesurée du produit i (alcool, aldéhyde ou acide).

$S_{s,i}$  : Surface mesurée pour l'étalon interne.

## APPENDICE B

### CHROMATOGRAMME

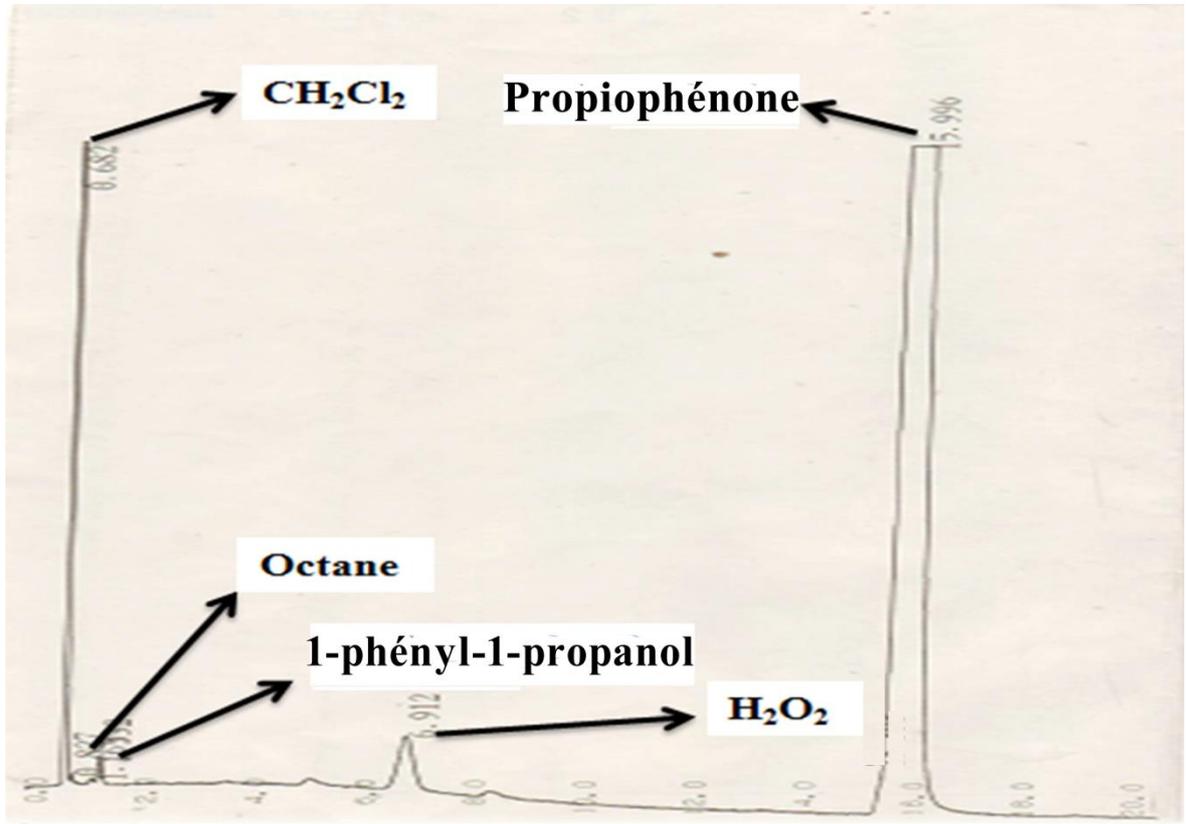


Figure 1 : Chromatogramme obtenu après analyse de la réaction d'oxydation de 1-phényl-1-propanol

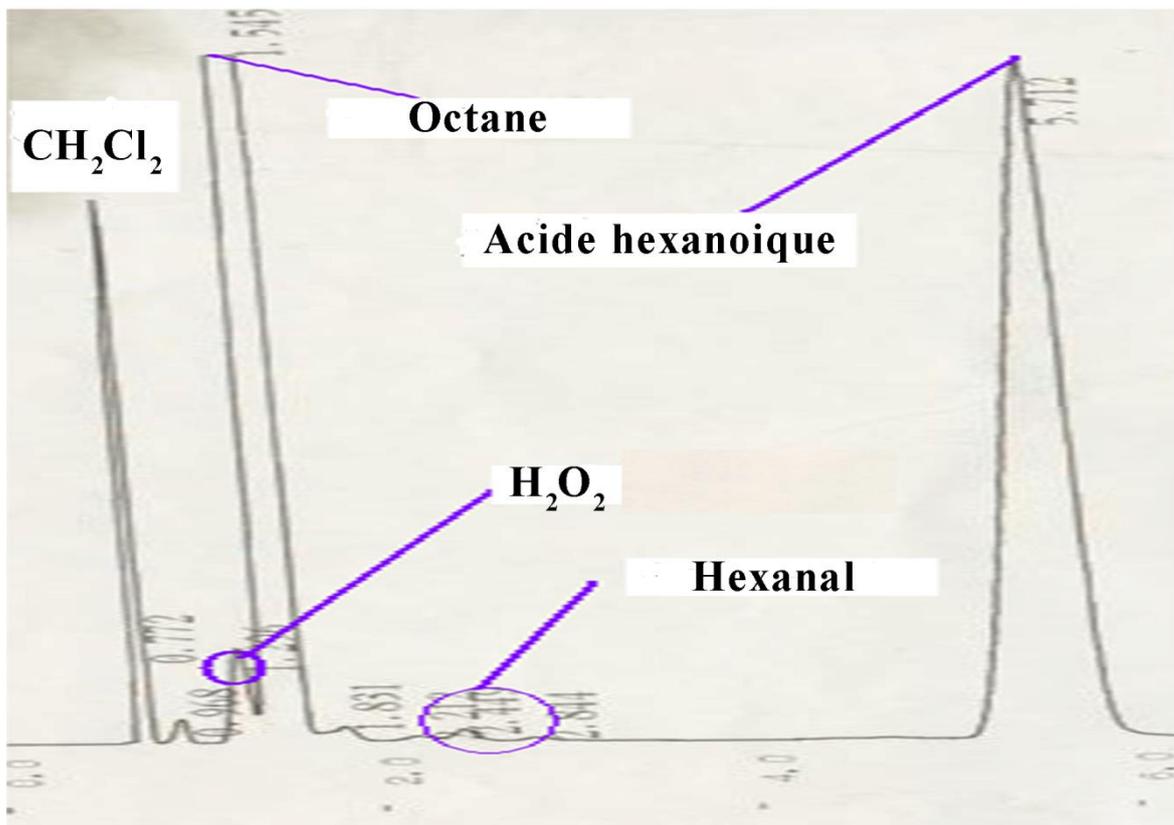


Figure 2 : Chromatogramme obtenu après analyse de la réaction d'oxydation d'hexanol-1

## APPENDICE C

### BALAYAGE DU COLORANT RHODAMINE 6 G

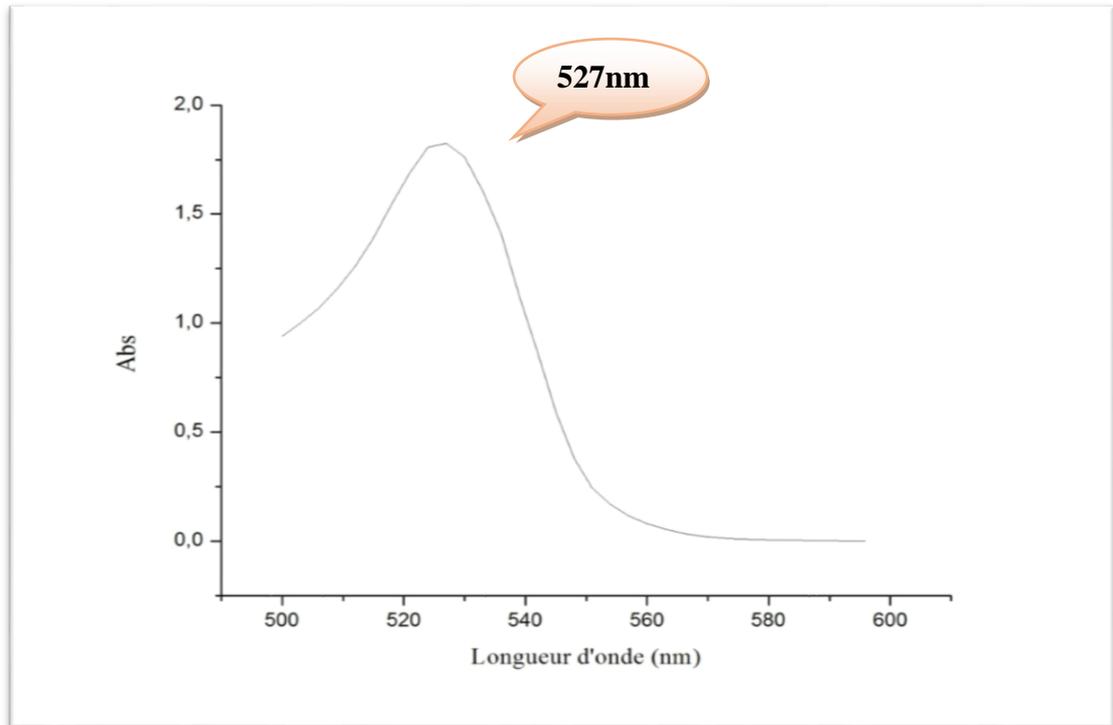


Figure 1 : Détermination de la longueur d'onde du colorant Rhodamine 6 G

<https://doi.org/10.15255/KUI.2022.001>

KUI-47/2022

Original scientific paper

Received January 1, 2022

Accepted March 20, 2022

# Adsorption of Rhodamine 6G Dye onto Al-MCM-41 and MCM-41 Mesoporous Materials

H. Douba, O. Mohammedi, and B. Cheknane\*

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



Laboratory Physical Chemistry of Materials Interfaces Applied to the Environment, University of Saad Dahlab Blida1, 09 000 Blida, Algeria

## Abstract

The present study aimed to evaluate the potential of mesoporous silica MCM-41 and Al-MCM-41 (molar ratio Si/Al = 20) for the removal of Rhodamine 6G (Rh6G) from aqueous solution. The adsorbents were characterised by XRD, FTIR, SEM-EDX, BET, and UV-Raman. Obtained results related to XRD analysis indicated that the MCM-41 structure remained intact after the incorporation of Al species. Kinetic adsorption study showed that the higher removal (88.75 %, 26.62 mg g<sup>-1</sup>) of Rh6G dye was achieved by Al-MCM-41 at 60 min. FTIR analysis showed that hydrogen bonding played the dominant role in the Rh6G removal mechanism, while the pH results showed that electrostatic interaction was also a key factor. This study shows that the prepared mesoporous materials are inexpensive and efficient adsorbents for the removal of cationic dyes.

## Keywords

Adsorption, cationic dye, isotherms, mesoporous silica, Rhodamine 6G

## 1 Introduction

The greatest problem facing our world today is environmental pollution. Water and soil contain different kinds of pollutants, *i.e.*, heavy metal toxic ions,<sup>1,2</sup> antibiotics,<sup>3</sup> dyes, pesticides,<sup>4</sup> herbicides, etc. Rhodamine 6G (Rh6G) is a heterocyclic xanthene ring containing cationic dye having high solubility in aqueous medium,<sup>5</sup> it is the typical dye widely exploited as a colourant in cosmetics, textile, printing, and food manufacturing.<sup>6,7</sup> Rh6G dye is carcinogenic, neurotoxic, and causes chronic toxicity in humans and animals.<sup>5</sup> In addition, it may cause various health problems, such as irritation of eyes, skin, and respiratory tract.<sup>6,8</sup> In this sense, developing an effective method for the removal of Rh6G in wastewater is urgently needed.

Reverse osmosis, ion exchange, precipitation,<sup>6,9</sup> electrocoagulation,<sup>10</sup> photodegradation,<sup>11</sup> photocatalyst,<sup>12,13</sup> electrochemical,<sup>14</sup> and adsorption<sup>5,7</sup> have been used for decolouration of Rh6G dye in aqueous systems. However, among these developed processes, it has been proved that the adsorption method is an effective purification technique due to its low cost, ease of operation, design, and environmentally friendly behaviour.<sup>15,16</sup> In addition, adsorption technology has shown its potential in removing different classes of dyes (ionic and molecular dyes) from industrial wastewater, and for single compound and multicomponent pollution.<sup>17</sup> Notably, among the adsorbents reported in previous research, the adsorption efficiency of Rh6G using these adsorbents is still limited because of their properties, nature and lower performance. In this regard, it is significant to develop a new effective and eco-friendly adsorbent to remove the toxic dye Rh6G from wastewater.

The new kind of nanostructured mesoporous materials of the M41S family, discovered by Mobil Corporation in

1992, has attracted intense interest due to well-ordered mesoporous materials with high surface area, controllable pore diameters (2–10 nm), and uniform structure of mesopores-channels.<sup>18</sup> In particular, MCM-41 as mesoporous material has been widely applied for cationic dyes adsorption in environmental wastewater, and is a promising adsorbent for the purification of organic contaminants.<sup>19–23</sup> Improving MCM-41 adsorption capacity and selectivity has attracted significant attention during the last decade.<sup>24</sup> In this context, the introduction of heteroatom or metal oxide into the MCM-41 structure was suggested, which is considered as one of the most effective approaches to enhance its sorption affinity to dye.<sup>24–26</sup> On the other hand, the integration of Al into the MCM-41 structure can lead to the formation of Brønsted acid sites. Thus, the adsorption affinity could be enhanced.<sup>27</sup> Similarly, Dhal *et al.*<sup>24</sup> evaluated the potential of iron oxide impregnation onto MCM-41 for methylene blue (MB) dye removal, and found a higher dye adsorption efficiency of 194 mg g<sup>-1</sup> compared to the pure silica MCM-41, 149.5 mg g<sup>-1</sup>. Rashwan *et al.*<sup>28</sup> prepared aluminosilicate cation exchanger Al-MCM-41 by wet-method to remove the MB from aqueous solution, and the results showed maximum monolayer adsorption ability. However, this method has some limitations, such as low surface area (592 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and ion exchange capacity, which has limited its applications. Zanjanchi *et al.*<sup>29</sup> studied the spectroscopic data of cationic dye loaded Al-MCM-41 (Si/Al = 5) materials at room temperature using aluminium sulphate source. However, the synthesis of this material at room temperature decreases the hydrothermal and structural stability.<sup>30,31</sup> In another research, Al-MCM-41 was synthesized by hydrothermal method, and showed a high affinity toward yellow dye molecules.<sup>32</sup> Compared to the aforementioned approaches, hydrothermal method is the easiest method to prepare MCM-41 and Al-MCM-41 with high stability and better ordered mesoporous structure. Consequently, the application of this material for the removal of other dyes could warrant research in the future.

\* Corresponding author: Professor Benamar Cheknane  
Email: [ocheknane@yahoo.fr](mailto:ocheknane@yahoo.fr)



# Catalytic Activity of Ti-Modified MCM-41 for Oxidation of Secondary Alcohol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Houda Douba<sup>1</sup> · Smain Sabour<sup>1,2</sup> · Lakhdar Benatallah<sup>1</sup> · Meriem Fizir<sup>3</sup> · Ourida Mohammedi<sup>1</sup>

Received: 18 April 2023 / Accepted: 12 June 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

## Abstract

In this study, titanium-containing MCM-41 has been synthesized through wet impregnation and direct hydrothermal synthesis methods and used for the oxidation of secondary alcohol to a carbonyl compound in the presence of hydrogen peroxide. FT-IR, BET, XRD, SEM–EDX, and Raman spectroscopy has been used to characterize the prepared mesostructured catalysts and the obtained results revealed that the Ti was successfully inserted into the MCM-41 framework. XRD results showed that the hexagonal structure of the mesoporous material of all samples was preserved, but the Ti-MCM-41(20) showed a slightly distorted porous structure. Oxidation of 1-phényl-1-propanol using aqueous 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant in dichloromethane was also performed to investigate the catalytic performance. Ti inserted directly into the mesoporous silica gel showed better catalytic performance (95–98%). The Ti/Al-MCM-41 prepared by impregnation exhibits significantly high catalytic activity (99%) for secondary alcohol oxidation and showed excellent regeneration ability. MCM-41 may have considerable potential application in future industrial applications.

---

✉ Houda Douba  
h.douba@univ-dbkm.dz

<sup>1</sup> Laboratory Physical Chemistry of Materials Interfaces Applied to the Environment, University of Saad Dahlab Blida 1, 09000 Blida, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Natural Products Chemistry and Biomolecules, University of Saad Dahlab Blida 1, 09000 Blida, Algeria

<sup>3</sup> Laboratoire de Valorisation des Substances Naturelles, Khemis Miliana University, 44225 Khemis Miliana, Algeria