

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE DE L'EPOXYDATION PHOTOCATALYTIQUE DES OLEFINES SUR DES CATALYSEURS A BASE DE BENTONITES PONTEES

Par

Siham OUIDRI

Devant le jury composé de :

M ^r S.MOULAY	Professeur, USDB	Président
M ^r T.AHMED-ZAID	Professeur, ENP	Examineur
M ^r Y.BAL	Professeur, CUKM	Examineur
M ^{me} N.BOUCHEAFA-SAIB	Maître de conférence, USDB	Examineur
M ^r M.KREA	Maître de conférence, UYFM	Examineur
M ^r H.KHALAF	Professeur, USDB	Rapporteur

Blida, Janvier 2011

RESUME

Dans ce travail, on a préparé des photocatalyseurs nanocomposites à base d'une bentonite issue de l'ouest algérien (région de Maghnia) comme précurseur.

La bentonite a été intercalée par les polycations de titane selon la méthode de sol-gel, en utilisant la solution polycationique à base de $Ti(OC_3H_7)_4$. L'intercalation a permis d'augmenter la distance basale de la montmorillonite de 15,8 à 22 Å.

L'activité photocatalytique des catalyseurs préparés a été étudiée sur une réaction d'époxydation du cyclohexène en présence des radiations d'ultraviolet et comparée à celle de TiO_2 commercial. La sélectivité et le rendement en époxyde de cyclohexène en fonction de différents paramètres influençant la réaction ont été évalués.

L'activité photocatalytique des catalyseurs préparés a été étudiée aussi sur une réaction d'époxydation des autres alcènes : cyclooctène, oct-1-ène et hex-1-ène. L'ordre des réactivités croissantes basées sur les rendements est comme suit : cyclooctène > cyclohexène > hex-1-ène > oct-1-ène.

ملخص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير محفز ضوئي ذو حبيبات نانومترية من بنتونيت مستخرجة من مناجم مغنية (الغرب الجزائري). وقد أدى تعميم البنتونيت بالتيتان بطريقة الصول-جيل، وذلك باستعمال بروبوكسيد التيتان، إلى توسيع المسافة الأساسية للمنتمورينيت من 15,8 إلى 22 انغستروم.

درست فعالية المواد المحصل عليها كمحفز ضوئي لأجل الأبوأكسدة الضوئية للهيكسان الحلقي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية و قورنت فعاليتها مع الفعالية الضوئية لأكسيد التيتان النقي ذو العلامة التجارية. تمت دراسة الانتقائية و المردودية فيما يخص ايبوكسيد الهيكسان الحلقي تبعاً لعوامل متعددة مؤثرة على التفاعل.

درست أيضاً فعالية المحفز المحضر في تفاعل ابوأكسدة ألسانات أخرى : الأوكتان الحلقي، 1-أوكتان و 1-أكسان. الترتيب التصاعدي للنشاطات التفاعلية بناء على المردودية هو كالتالي : الأوكتان الحلقي < الهيكسان الحلقي < 1-أكسان < 1-أوكتان.

ABSTRACT

In this work, the nanocomposite photocatalysts were prepared, based on a bentonite issued from western Algeria (Maghnia) as a precursor.

The bentonite was intercalated by titanium polycations, using the sol-gel method and polycationic solution prepared from $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. The intercalation process has allowed the increase of the basal spacing of montmorillonite from 15.8 to 22 Å.

The obtained catalysts were applied as photocatalysts in the epoxidation of cyclohexene using ultraviolet radiations and the results were compared with those obtained with free commercial TiO_2 . The selectivity and the yield of cyclohexene epoxide as functions of different parameters influencing the reaction have been studied.

Applying these prepared photocatalysts to the epoxidation of higher alkenes: cyclooctene, 1-octene and 1-hexene showed that the photocatalytic activities in term of the yields were increased in the following order: cyclooctene > cyclohexene > 1-hexene > 1-octene.

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu d'avoir guidé mes pas pour bien mener ce travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique du département de chimie industrielle de l'université Saad Dahlab de Blida, en collaboration avec le laboratoire de matériaux de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYon).

Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur Hussein KHALAF, professeur à l'université de Blida qui est à l'origine de cette étude. Je souhaiterais ici lui témoigner ma sincère reconnaissance pour tous les conseils et les remarques objectives qu'il m'a apportés depuis plusieurs années.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Michel LACROIX, Directeur d'IRCELYON pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son institut.

Je remercie profondément Madame Chantal GUILLARD, Professeur à IRCELYON pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de co-diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier:

- Monsieur S.Moulay, professeur à l'USDB.
- Monsieur T.Ahmed-Zaid, professeur à l'ENP.
- Monsieur Y.Bal, professeur au CUKM.
- Madame N.Bouchenafa-Saib, maître de conférence à l'USDB.
- Monsieur M.KREA, maître de conférence à l'UYFM.

qui m'ont honorée d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie sincèrement Valérie CAPS, Docteur à IRCELYON pour avoir facilité mon intégration au sein de son équipe et pour m'avoir guidée et dirigée et avoir mis les moyens à ma disposition tout au long de mon stage.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire de matériaux à IRCELYON (Franck, Sara, Alin et Anne-Marie) pour leur précieuse aide.

Mes remerciements s'adressent également à tous les techniciens du département de chimie industrielle de l'université de Blida pour leur gentillesse et les immenses services qu'ils m'ont rendus, je cite particulièrement: Belkacem, Zoubir, Rachid et Mourad.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes amis (es) pour l'ambiance de travail.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille qui m'a encouragée pour la réalisation de ce travail et sans le soutien de laquelle je n'aurai pu entreprendre ces études, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin je leur dis merci.

TABLE DES MATIERES

RESUME	01
REMERCIEMENTS	03
TABLE DES MATIERES	05
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	07
INTRODUCTION	10
1. EPOXYDATION DES OLEFINES	13
1.1. Introduction	13
1.2. Voies catalytiques d'oxydation des alcènes	13
1.3. Préparation des époxydes	15
1.4. Oxydations sélectives sur des complexes métalliques immobilisés	17
1.5. Oxydation photocatalytique du cyclohexène	21
1.6. Oxygénâtes du cyclohexène	26
2. PHOTOCATALYSE	27
2.1. Introduction	27
2.2. Définition de la photocatalyse	27
2.3. Principe de la photocatalyse	30
2.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	31
2.5. Réacteurs photochimiques	34
2.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	34
2.7. Types de photocatalyse	35
2.8. Semi-conducteurs	36
2.9. Oxyde de titane	36
3. ARGILES PONTEES	41
3.1. Généralités	41
3.2. Bentonite	41
3.3. Argile pontée	44
4. METHODES EXPERIMENTALES	46
4.1. Introduction	46
4.2. Matériels et méthodes de caractérisation	46

4.3. Préparation des photocatalyseurs à base de la bentonite	50
4.4. Conduite des essais de l'époxydation photocatalytique Sélective du cyclohexène et d'autres alcènes	53
4.5. Photo-époxydation du cyclooctène, hex-1-ène et oct-1-ène en présence de la bentonite pontée au titane	56
5. RESULTATS ET DISCUSSION	57
5.1. Caractérisation des catalyseurs	57
5.2. Essais de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène	64
5.3. Epoxydation de cyclooctène, oct-1-ène et hex-1-ène	74
CONCLUSION	78
APPENDICE	
A. Liste des symboles, des abréviations et des formules chimiques	80
B. Programme de pression et de température de la GC pour l'analyse du cyclohexène et courbes d'étalonnages GC/FID	85
C. Chromatogrammes de CPG	90
D. Résultats des concentrations des différents essais photocatalytiques	120
REFERENCES	125

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Mécanismes d'oxydation du cyclohexène	14
Figure 1.2.	Réaction de formation des époxydes par oxydation des oléfines avec les peracides	15
Figure 1.3.	Mécanisme de formation des époxydes par oxydation des oléfines avec les peracides	15
Figure 1.4.	Monoépoxydation sélective des dérivés polyéniques diversement substitués	16
Figure 1.5.	Epoxydation de cyclohexène par l'hydroperoxyde de t-butyle : effet de l'addition d'eau au réactif initial en utilisant un catalyseur hydrophile (noté AP ₀) ou des solides hydrophobes (AP ₁₀ et AP ₂₀) obtenus par synthèse sol-gel entre un alcoxytitane et un mélange Si(OR) ₄ + F-Si(OR) ₃	17
Figure 1.6.	Tetrasulfophtalocyanine de fer supportée sous forme Monomère ou dimère	18
Figure 1.7.	Calcination du système précurseur $\equiv \text{SiOTiNp}_3$	19
Figure 1.8.	Espèces de surface générées au cours des différents traitements	20
Figure 1.9.	Silicates et silicoaluminates lamellaires modifiés en surface	21
Figure 1.10.	Mécanisme de la réaction de photooxydation de cyclohexane et cyclohexène	23
Figure 1.11.	Equations de l'oxydation photocatalytique hétérogène	23
Figure 1.12.	Mécanismes d'oxydation du cyclohexène	24
Figure 1.13.	Cycle photocatalytique du catalyseur en présence d'un substrat organique RH et O ₂	25
Figure 1.14.	Equations de formation des radicaux peroxy	25
Figure 1.15.	Equation de formation de l'époxyde de cyclohexène	25
Figure 1.16.	Equations de photominéralisation de CH ₂ Cl ₂ et formation de 2-chlorocyclohexanol	26
Figure 1.17.	Mécanisme de formation de produits de photolyse du cyclohexène	26
Figure 1.18.	Mécanisme proposé pour l'oxydation photosensibilisé du cyclohexène par PdPcS	27

Figure 2.1.	Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène	37
Figure 2.2.	La forme cristalline de rutile	39
Figure 2.3.	La forme cristalline de l'anatase	39
Figure 2.4.	La forme cristalline du brookite	39
Figure 2.5.	Schéma du mécanisme d'oxydation photocatalytique	41
Figure 3.1.	Schéma de la structure de la montmorillonite	44
Figure 3.2.	Structure de la montmorillonite selon GRIM	44
Figure 4.1.	Schéma du photoréacteur	54
Figure 5.1.	Diffractogrammes de RX de la bentonite brute	59
Figure 5.2.	Diffractogrammes de RX des échantillons : a) Na-montmorillonite, b) Ti-montmorillonite, c) TiO ₂ P25	59
Figure 5.3.	Modèle schématique de processus d'intercalation des et formation des argiles à piliers	60
Figure 5.4.	Spectres IR des bentonites purifiée et pontée	62
Figure 5.5.	Isothermes d'adsorption-désorption de : (a) Na-montmorillonite, (b) Ti-montmorillonite	64
Figure 5.6.	La distribution des dimensions des pores de Ti-montmorillonite	64
Figure 5.7.	Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps en absence du photo-catalyseur	65
Figure 5.8.	Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps en absence de la lumière	66
Figure 5.9.	Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps	67
Figure 5.10.	Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction de la concentration de montm-Ti	70
Figure 5.11.	Concentration de l'époxyde de cyclohexène dans différents solvants	72
Figure 5.12.	Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps pour TiO ₂ Degussa P25	74
Figure 5.13.	Concentrations des époxydes des alcènes en fonction du temps	76

Tableau 5.1.	Résultats d'analyse par la diffraction des RX de la bentonite brute	58
Tableau 5.2.	Valeurs des mesures texturales de Na-montmorillonite et Ti-montmorillonite	63
Tableau 5.3.	Résultats des rendements et des sélectivités en époxyde de cyclohexène	68
Tableau 5.4.	Résultats des sélectivités et des rendements en époxyde de cyclohexène pour différentes concentrations de Ti-montm	70
Tableau 5.5.	Résultats des sélectivités (Se) et des rendements (Re) en époxyde de cyclohexène dans différents solvants	72
Tableau 5.6.	Résultats de sélectivité et de rendement en époxyde de cyclohexène en présence de TiO ₂ Degussa P25	75
Tableau 5.7.	Résultats de rendement et de sélectivité en époxyde de cyclooctène	76
Tableau 5.8.	Résultats de rendement et de sélectivité en époxyde d'oct-1-ène	77
Tableau 5.9.	Résultats de rendement et de sélectivité en époxyde de hex-1-ène	77

INTRODUCTION

Les époxydes sont un groupe de composés chimiques important, obtenus par oxydation catalytique, et sont des intermédiaires stratégiques dans l'industrie chimique. Ils peuvent être transformés en alcools, en polyéthers et en aldéhydes, des composés qui trouvent des applications répandues dans les industries chimiques, agrochimiques et pharmaceutiques [1]. Alors, l'époxydation est sans aucun doute une des transformations les plus communes subies par les alcènes.

L'époxydation des alcènes, impliquant généralement des catalyseurs métalliques, est l'une des voies les plus importantes pour la production des composés de haute valeur à partir du pétrole brut. Malheureusement, cette dernière est très compliquée à maîtriser car elle s'effectue en présence des agents oxydants toxiques qui sont source de quelques produits peu désirés. C'est pour cela que les recherches se sont tournées vers l'utilisation des systèmes catalytiques hétérogènes [2-6].

L'utilisation des complexes de métaux de transition comme catalyseurs pour cette réaction a été un sujet de grand intérêt. L'époxydation est effectuée en employant différents oxydants, tels que l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène, et le tert-butylhydroperoxyde, entre autres [7]. Les réactions utilisées dans les procédés industriels ont lieu à des températures et des pressions élevées, par conséquent, la recherche des catalyseurs qui sont efficaces à des températures modérées est un grand défi pour les chercheurs et les industriels.

L'époxydation du cyclohexène a été largement étudiée en utilisant différents catalyseurs en métal dans des conditions homogènes et hétérogènes. Parmi les produits obtenus à partir de l'époxydation du cyclohexène, on peut citer : époxyde de cyclohexène, cyclohex-2-en-1-ol, cyclohex-2-en-1-one et cyclohexan-1,2-diol. L'époxyde de cyclohexène est un intermédiaire organique important, utilisée dans la synthèse des produits tels que les produits pharmaceutiques chiraux, les pesticides, les peintures, les instigateurs en caoutchouc, les colorants et les stabilisateurs pour les hydrocarbures chlorés [1]. Parmi les méthodes d'époxydation du cyclohexène, la photocatalyse hétérogène est une des plus attractives, en raison des conditions expérimentales moins sévères dans lesquelles les réactions d'époxydation photocatalytiques sont effectuées (température

ambiante, pression atmosphérique et elle ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques) [8]. La photocatalyse est un processus rapide dont l'intérêt a attiré l'attention de beaucoup de groupes de chercheurs à travers le monde durant la dernière décennie.

Ce processus comporte l'irradiation des particules catalytiques par les radiations de proche UV qui favorise la photo-excitation des électrons, créant un site d'oxydation (un trou h^+) dans la bande de valence et un site de réduction (un électron e^-) dans la bande de conduction [9].

Ces électrons et trous migrent à la surface des particules catalytiques et participent aux réactions d'oxydo-réduction avec les espèces adsorbées.

Les radicaux fortement actifs d'hydroxyle ($\cdot OH$) qui sont produits à partir de ces réactions d'oxydo-réduction, sont responsables de l'oxydation et dans certains cas de la minéralisation (oxydation complète en CO_2) des espèces organiques [10,11]. Parmi les semi-conducteurs qui ont été employés, le dioxyde de titane (TiO_2), stable, non toxique, bon marché.

Les progrès et le développement récent sur les argiles à piliers laissent entrevoir de nouvelles possibilités de leurs applications en tant que catalyseur ou supports catalytiques pour de grandes variétés de réactions tels que le craquage, l'alkylation ou encore la photo-oxydation.

Les argiles intercalées à base de montmorillonite offrent des avantages en raison de l'abondance de leurs gisements naturels, leur prix de revient bas, la simplicité de leur préparation et de leur utilisation, leur propriété très particulière de fixer de nombreuses substances, leur grande capacité d'échange cationique et leur propriété hydrophobique après intercalation [12].

L'assemblage des propriétés physico-chimiques de la bentonite (capacité d'adsorption) et l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane ont donné l'idée de ponter l'argile par des polycations à base de titane. Cette technique a permis d'obtenir un matériau à grande surface spécifique et à volume poreux important.

Les piliers d'oxyde ainsi formés entre les couches de montmorillonite sont des nanoparticules [13].

Notre étude comporte deux grandes parties :

I. Une synthèse bibliographique des différents travaux traitant les thèmes suivants :

- Epoxydation du cyclohexène.
- Photocatalyse.

- Argiles pontées.

II. Une étude expérimentale traitant :

- Préparation de photocatalyseur à base de montmorillonite pontée par des polycations de titane.
- Utilisation du photocatalyseur préparé dans l'époxydation photocatalytique du cyclohexène choisi comme un modèle de produit de base.
- Etude de la sélectivité et du rendement des réactions par rapport à l'époxyde du cyclohexène en fonction de différents paramètres influençant la réaction (concentration du catalyseur et nature de solvant).
- Tests photocatalytiques avec TiO_2 Degussa P25
- Caractérisation des photocatalyseurs par DRX, IR, et BET.
- Tests d'époxydation photocatalytique sélective.
- Etude de l'activité photo-catalytique du catalyseur préparé dans l'époxydation de : cyclooctène, oct-1-ène et hex-1-ène.
- Caractérisation des produits de réactions.

Le but de notre travail est d'explorer une nouvelle méthode d'époxydation photocatalytique du cyclohexène choisi comme un modèle de produit de base ainsi que d'autres oléfines en vue d'obtention de ses oxygénâtes correspondantes (surtout leur époxydes) en utilisant des argiles pontées par le titane irradié par l'UV-Vis.

CHAPITRE 1 EPOXYDATION DES OLEFINES

1.1. Introduction

La maîtrise de la réaction d'époxydation est depuis longtemps un enjeu très important. En effet, l'époxydation est une réaction qui est beaucoup utilisée dans les synthèses multi-étapes et notamment pour la production des composés de haute valeur en grandes quantités, pour agrochimie ou pharmacie. Malheureusement, cette dernière est très compliquée à maîtriser et donc souvent polluante [14] car elle s'effectue en présence des agents oxydants toxiques, nocifs et dangereux qui sont source de grandes quantités de sous-produits et déchets.

L'époxydation des alcènes substitués (encombrés), qui permet de produire des intermédiaires de synthèse très utile, est réalisée, à l'échelle industrielle, en phase liquide en présence d'excès de peracides. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées afin de comprendre et donc d'orienter sélectivement ces réactions d'époxydation. Les recherches se sont naturellement tournées vers la catalyse qui permet de limiter les quantités d'oxydants utilisées, d'orienter sélectivement la réaction et globalement d'augmenter l'éco-efficacité de la réaction.

1.2. Voies catalytiques d'oxydation des alcènes

L'époxydation des alcènes par voie catalytique a été largement étudiée et ceci avec de nombreux catalyseurs [15-25]. La nature du couple catalyseur/support varie beaucoup en fonction de la molécule à oxyder mais également en fonction du produit souhaité.

En effet, comme mentionné précédemment, les réactions d'oxydations sont des réactions particulièrement délicates puisqu'elles conduisent souvent à des produits de suroxydation non désirés. Un nombre très important de catalyseurs sélectifs a donc été développé afin de conduire à la molécule oxydée souhaitée. Les catalyseurs généralement utilisés sont constitués de métaux de transitions comme le vanadium [26-29], le molybdène [30-33] ou le titane [34-37]. Utilisés d'abord en catalyse homogène (sels de métaux solubles dans les

milieux réactionnels), des variantes hétérogènes ont été développées, comme le silicate microporeux TS-1 [38-41]. Compte tenu de la dimension spécifique des pores des zéolithes, ce procédé ne peut s'appliquer qu'aux molécules de petites tailles capables de pénétrer dans la texture de ces catalyseurs. C'est pourquoi, l'oxyde de propylène peut être facilement produit dans un procédé mettant en réaction le propylène et le peroxyde d'hydrogène. Beaucoup d'entreprises ont développé ce procédé très simple pour obtenir de l'oxyde de propylène. Ce catalyseur (TS-1) permet, en présence de peroxyde d'hydrogène, de réaliser différentes oxydations d'alcènes, notamment des époxydations et des hydroxylations. Des structures du type Ti-MCM-41 [42-45] permettent par exemple d'oxyder le cyclohexène ou le cis-stilbène. Elles nécessitent, cependant, l'utilisation de peroxydes organiques tels que le TBHP pour réaliser ces transformations. Deux types de mécanismes ont été proposés pour l'oxydation du cyclohexène dans ces conditions (Figure 1.1).

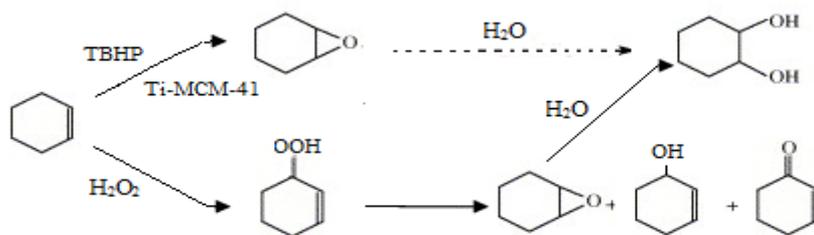


Figure 1.1 : Mécanismes d'oxydation du cyclohexène [46]

- Un mécanisme « direct » qui en l'absence d'eau produit l'époxyde, ou le diol correspondant par ouverture de l'époxyde en présence d'eau. Dans cette voie, l'oxydant est le TBHP à 95% dans le cyclohexane et l'oxygène contenu dans l'époxyde ou diol provient exclusivement du peroxyde.
- Un mécanisme radicalaire qui en présence de peroxyde d'hydrogène à 70% dans l'eau conduit à l'hydroperoxyde de cyclohexène, puis à l'époxyde, au cyclohexen-2-ol et à la cyclohexen-2-one. Dans ce mécanisme radicalaire, le peroxyde d'hydrogène n'est pas la seule source d'oxygène, en effet, c'est l'oxygène de l'air qui est la principale source d'oxygène. Il a été démontré [46] que les rendements totaux en produits oxygénés représentaient plus de trois fois la quantité d'oxygène apporté par le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier ne sert qu'à initier la réaction et permet ainsi l'activation de l'oxygène de l'air. Il apparaît également que pour ce mécanisme radicalaire, des produits d'oxydations allyliques, le cyclohexen-2-ol et la

cyclohexen-2-one sont obtenus, alors que par le mécanisme « direct », les produits obtenus sont exclusivement l'époxyde ou le diol résultant de son ouverture.

Une autre méthode d'oxydation catalytique des alcènes par activation de l'oxygène de l'air repose sur l'utilisation d'enzymes [47-49]. Ces derniers, utilisés dans des conditions douces, permettent l'oxydation sélective des alcènes. Cependant, les analogues synthétiques dont la structure mime celle des sites actifs d'enzymes présents dans la nature, ne permettent pas de copier les mécanismes biologiques. En effet, ces structures nécessitent l'utilisation d'un peroxyde en quantité stœchiométrique et n'activent pas directement l'oxygène moléculaire.

1.3. Préparation des époxydes

Les oléfines sont les matières premières les plus évidentes et de très nombreuses méthodes permettant d'oxyder une oléfine ont été mises au point.

1.3.1. Réaction de formation des époxydes par oxydation des oléfines avec les peracides.

A l'échelle du laboratoire, l'utilisation d'un peracide est la plus courante [50]. Bien que découverte il y a près d'un siècle, cette réaction est toujours très employée, cela en raison de la simplicité de sa mise en œuvre et de son efficacité. Du point de vue mécanisme réactionnel, il s'agit de l'attaque d'un réactif électrophile -le peracide- par l'oléfine, selon un processus concerté (Figure 1.2).

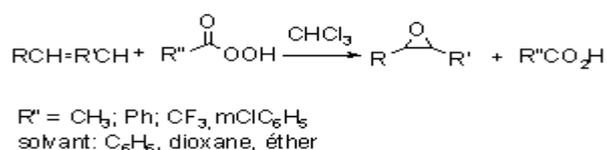


Figure 1.2 : Réaction de formation des époxydes par oxydation des oléfines avec les peracides

La réaction s'effectue en général avec l'acide méta-chloroperbenzoïque (mCPBA) en une seule étape dans le benzène. Mais on peut utiliser comme solvant l'éther, le dioxane, le chloroforme ou le dichlorométhane (Figure 1.3).

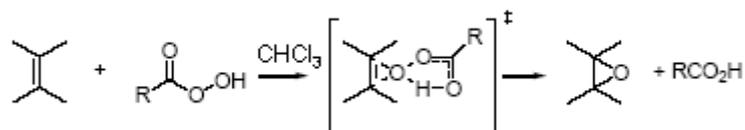


Figure 1.3 : Mécanisme de formation des époxydes par oxydation des oléfines avec les peracides

L'époxydation par les peracides (acide peracétique, acide perpropionique) peut être réalisée soit à l'aide d'un peracide préparé dans une étape préalable par simple oxydation des acides correspondants par H_2O_2 en présence d'un catalyseur acide, soit à l'aide d'un peracide préparé in situ. Un procédé de ce dernier type consiste à mettre en œuvre simultanément l' H_2O_2 , l'acide formique, un catalyseur acide et la matière à époxyder.

Les oléfines les plus substituées par des groupements alkyles, et plus généralement électrodonneurs, sont les plus réactives. On peut, en conséquence, monoépoxyder sélectivement des dérivés polyéniques diversement substitués (Figure 1.4). Cette réaction est de plus stéréospécifique : une oléfine *E* donne un *trans*-époxyde, l'oléfine *Z* correspondante conduit à *cis*-époxyde.

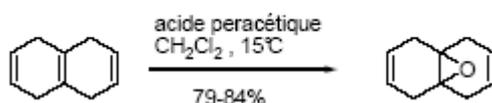


Figure 1.4 : Monoépoxydation sélective des dérivés polyéniques diversement substitués [50]

1.3.2. Oxydes mixtes hydrophobes pour l'époxydation des oléfines [51]

Des oxydes mixtes hydrophobes à grands pores ont permis de montrer le rôle de l'hydrophobie de la surface et que la perte de sélectivité est due surtout à l'attaque allylique de l'oléfine. Ces solides hydrophobes peuvent opérer dans l'eau (figure 1.5) et permettent d'éviter l'opération risquée de séchage des hydroperoxydes. L'hydrophobie peut être induite soit par synthèse sol-gel avec des phényl-triéthoxysilanes, soit en modifiant la vitesse de cristallisation de matériaux. Ces derniers ont l'intérêt d'être régénérables par calcination.

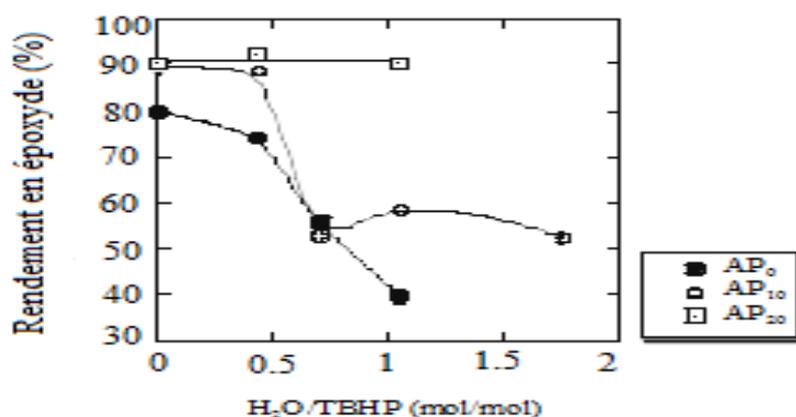


Figure 1.5 : Epoxydation de cyclohexène par l'hydroperoxyde de t-butyle : effet de l'addition d'eau au réactif initial en utilisant un catalyseur hydrophile (noté AP₀) ou des solides hydrophobes (AP₁₀ et AP₂₀) obtenus par synthèse sol-gel entre un alcoxytitane et un mélange Si(OR)₄ + F-Si(OR)₃ [51]

1.4. Oxydations sélectives des oléfines sur des complexes métalliques immobilisés

Le contrôle de la sélectivité en oxydation de molécules complexes est également un défi en chimie fine. Ces oxydations sont souvent effectuées par des réactifs stœchiométriques, comme les peracides, les persulfates, les bromates, les oxydes de chrome...etc. Notre attention s'est portée sur des oxydations catalytiques hétérogènes utilisant des oxydants plus propres et moins chers comme l'oxygène de l'air, l'eau oxygénée ou des alkylhydroxyperoxydes.

1.4.1. Phtalocyanines de métaux immobilisés

Les phtalocyanines [52] sont des produits d'accès facile et à coût faible, pour immobiliser ces complexes, le greffage covalent sur silice a été choisi afin d'éviter leur détachement du solide lors des réactions catalytiques en solution, un autre point fort de cette approche est la possibilité de stabiliser, par fixation, le complexe dans la configuration active qui n'est pas majoritaire en solution. Par une élaboration particulière du mode de préparation, des phtalocyanines du fer supportées sur silice ont été préparées sous la forme soit d'un monomère ou d'un dimère (figure 1.6), qui présentent des propriétés catalytiques différentes.

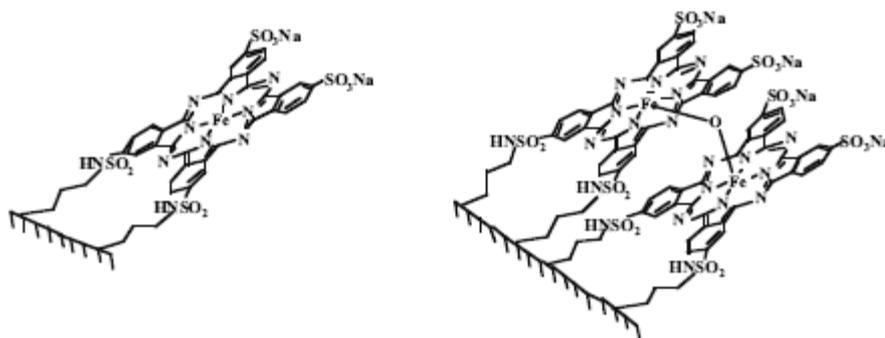


Figure 1.6 : Tetrasulfophtalocyanine de fer supportée sous forme monomère ou dimère [52].

Ainsi au cours de la réaction, la forme dimère se transforme en monomère, ce qui entraîne une diminution de la sélectivité d'oxydation. La forme dimère a été donc stabilisée en utilisant les groupements chlorosulfonyles restés libres après le greffage du complexe et une diamine afin de lier deux ligands phthalocyanines adjacents. Le catalyseur ainsi obtenu est le plus actif et le plus sélectif pour l'oxydation de composés aromatiques.

La préparation de catalyseurs supportés nécessite souvent la modification préalable du support. Une nouvelle phthalocyanine qui contient 8 résidus triéthoxysilyles a été préparée pour le greffage direct sur la silice, ce qui représente une nouvelle stratégie pour la préparation des catalyseurs supportés. Ce système catalytique est également actif en époxydation d'oléfines. Les époxydes du cyclooctène, du cyclohexène et du styrène ont été obtenus avec les rendements de 90, 78 et 74 %, respectivement.

1.4.2. Epoxydation d'alcènes par H_2O_2 sur catalyseurs mononucléaires du groupe IV

Les catalyseurs industriels hétérogènes d'oxydation des oléfines les plus performants sont d'une part la titanosilicalite TS-1 [38-41], d'autre part TiO_2/SiO_2 [53-55]. Tous deux, bien que très performants, ont des domaines d'application restreints par la taille des pores pour le premier et par la décomposition de H_2O_2 pour le second. Bien que les mécanismes des réactions et la nature précise des sites catalytiques ne soient pas totalement élucidés, un critère déterminant pour l'obtention de bonnes sélectivités semble être le caractère isolé des sites. Pour atteindre cet objectif, les avantages offerts par la réaction des complexes MR_4 avec une silice déshydroxylée à 500 °C (de façon à isoler, a priori, les points d'ancrage du métal), et l'emploi d'une silice hydrophobe ont été cumulés. Comme le montre l'histogramme de la figure 1.7, la substitution d'une silice hydrophile par essence (catalyseur A) par une silice modifiée par des fonctions silylées donc hydrophobe (catalyseurs B, C), modifie de façon importante la sélectivité en époxyde en réduisant la

formation de diol dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. Les diverses caractérisations démontrent que, bien que le nombre de groupes silanols de surface soit très faible sur la silice hydrophobe, TiNp_4 réagit chimiquement de façon parfaitement identique à la réaction avec la silice hydrophile.

Le complexe de surface obtenu, identifié comme étant $\equiv\text{SiO-TiNp}_3$, est réellement isolé et entouré de groupements hydrophobes. La présence d'un tel environnement hydrophobe au voisinage immédiat du titane est sans doute à l'origine de la grande stabilité de la liaison d'ancrage SiO-Ti vis-à-vis de l'hydrolyse. Au contraire, sur une silice hydrophile, l'eau provoque une rupture de cette liaison, favorisant la formation de particules de TiO_2 et diminuant de fait la sélectivité de la réaction (catalyseur A).

La calcination du système précurseur $\equiv\text{SiOTiNp}_3$ élimine totalement les groupements SiMe_3 qui sont remplacés par des silanols de surface. L'environnement au voisinage du titane n'est plus hydrophobe, mais on peut émettre l'hypothèse qu'une condensation entre les hydroxyles maintient le caractère isolé des sites Ti.

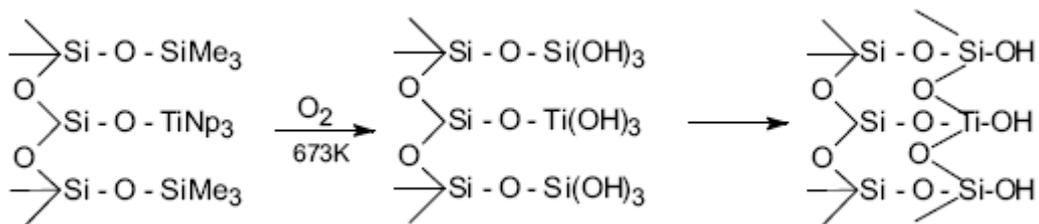


Figure 1.7 : Calcination du système précurseur $\equiv\text{SiOTiNp}_3$

Les meilleures performances catalytiques étant obtenues avec ce dernier catalyseur (catalyseur C), il semble que bien plus que l'environnement hydrophobe, c'est le caractère isolé des sites catalytiques qui prévaut.

La figure 1.7 résume l'ensemble des espèces de surface générées sur les deux silices au cours des différents traitements conduisant aux catalyseurs d'oxydation.

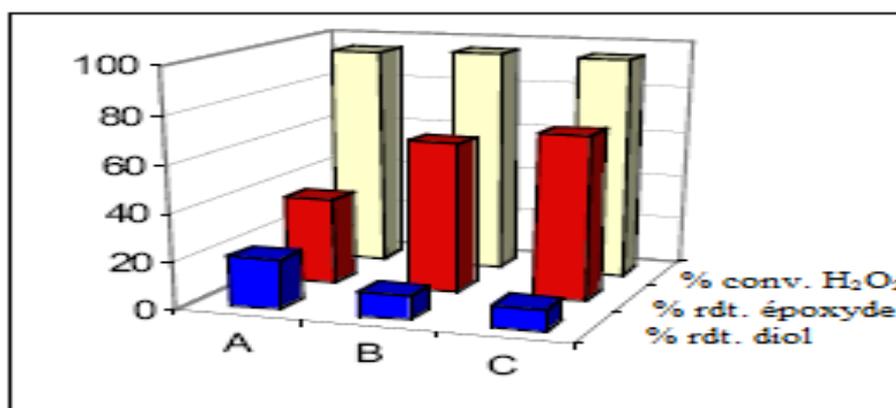
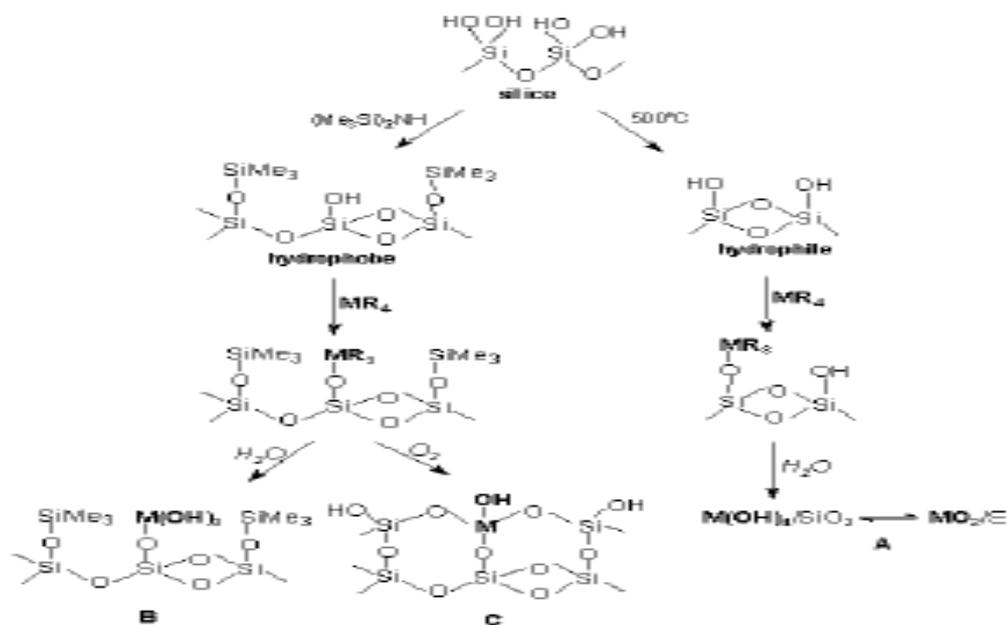


Figure 1.8 : Espèces de surface générées au cours des différents traitements [54]

1.4.3. Epoxydation d'alcènes par H_2O_2 sur peroxyanions ancrés

Les performances de dérivés peroxotungstiques [56] sont considérablement améliorées lorsque l'époxydation est réalisée en présence de ligands phosphorés ou siliciés [57] présentant un caractère hydrophobe important : des résultats antérieurs effectués avec des espèces peroxotungstiques greffées sur des matrices organiques de type polyacrylates ont conduit à étendre ce concept aux espèces immobilisées sur des supports inorganiques. Dans ce but, des silicates et silicoaluminates lamellaires ont été modifiés en surface, soit par greffage de ligands phosphoramides, soit par formation d'espèces silico-peroxotungstiques associées à des ammonium quaternaires lipophiles (figure 1.9), la lipophilie devant assurer une augmentation significative de l'espace interlamellaire et assurer une diffusion des réactifs et des produits.



Figure 1.9 : Silicates et silicoaluminates lamellaires modifiés en surface [57]

Les premiers résultats montrent que les silicates (magadiite) sont de bien meilleurs supports que les silicoaluminates (bentonites) : avec le cyclohexène et le cyclooctène, l'époxydation est réalisée avec des rendements supérieurs à 80%. Ce sont les valeurs qui avaient déjà été obtenues avec les supports organiques de type polystyrène [58]. Les complexes anioniques du type phosphonotungstiques s'étant révélés les plus réactifs en solution, ces espèces seront donc immobilisées, par échange ionique, dans des matrices lamellaires du type hydrotalcite [59].

1.4.4. Hétéropolyacides immobilisés

Des catalyseurs hétérogènes contenant $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ ont été préparés et évalués en oxydation des hydrocarbures [60], $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ est l'un des hétéropolyanions (HPA) les plus actifs en oxydation homogène par l'oxygène moléculaire en présence d'un aldéhyde. L'analyse de ces matériaux par adsorption de N_2 et RMN a indiqué que la surface et le diamètre des pores diminuent après immobilisation de HPA, mais les matériaux sont toujours mésoporeux et $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ conserve sa structure après fixation. Ces catalyseurs ont été testés en oxydation d'oléfines et d'alcane. Les résultats d'oxydation du cyclooctène (conversion de 63 % avec 100 % de sélectivité en époxyde), de l'oct-1-ène, du styrène, de l'adamantane, du cyclooctane, de l'éthylbenzène et du diphenylméthane sont très similaires à ceux obtenus avec le catalyseur homogène. Des conditions expérimentales où ces catalyseurs sont stables et leur récupération et leur réutilisation sont possibles pour des oxydations successives ont été trouvées, sans perte d'activité catalytique.

1.5. Oxydation photocatalytique du cyclohexène

- L'oxydation de différents hydrocarbures liquides (cyclohexane, méthyl-et 1,4-diméthylcyclohexane, décaline, cyclohexène et tétraline) par O₂, a été étudiée par HERRMANN et al. [61], utilisant TiO₂ Degussa P25 irradié par UV avec des longueurs d'onde $\lambda > 300$ nm. L'oxydation du cyclohexène s'effectue à deux sites de la molécule : principalement la position allylique (86%), donnant le cyclohexénone et le cyclohexénol, et de moindre importance vers la double liaison, donnant l'époxyde de cyclohexène avec un rendement de 14% et une sélectivité de 9%.
- MOLINARI et al. [62] ont étudié l'activité photocatalytique du système TiO₂/Fe(III)-porphyrin dans le processus de monooxygénation de cyclohexane et cyclohexène par l'oxygène moléculaire. L'irradiation de la solution composée de DMF/CH₂Cl₂/cyclohexène (4:2:1) est effectuée par une lampe Hg/Xe dans un intervalle de longueurs d'ondes ($300 < \lambda < 370$ nm) pour une durée de 180 mn. Les produits obtenus à partir de l'oxydation du cyclohexène sont : cyclohexénone comme produit majoritaire, cyclohexénol et époxyde de cyclohexène de concentration de 1.4×10^4 mol dm⁻³. Le mécanisme proposé de la réaction de photooxydation est représenté ci-après (figure 1.10) :

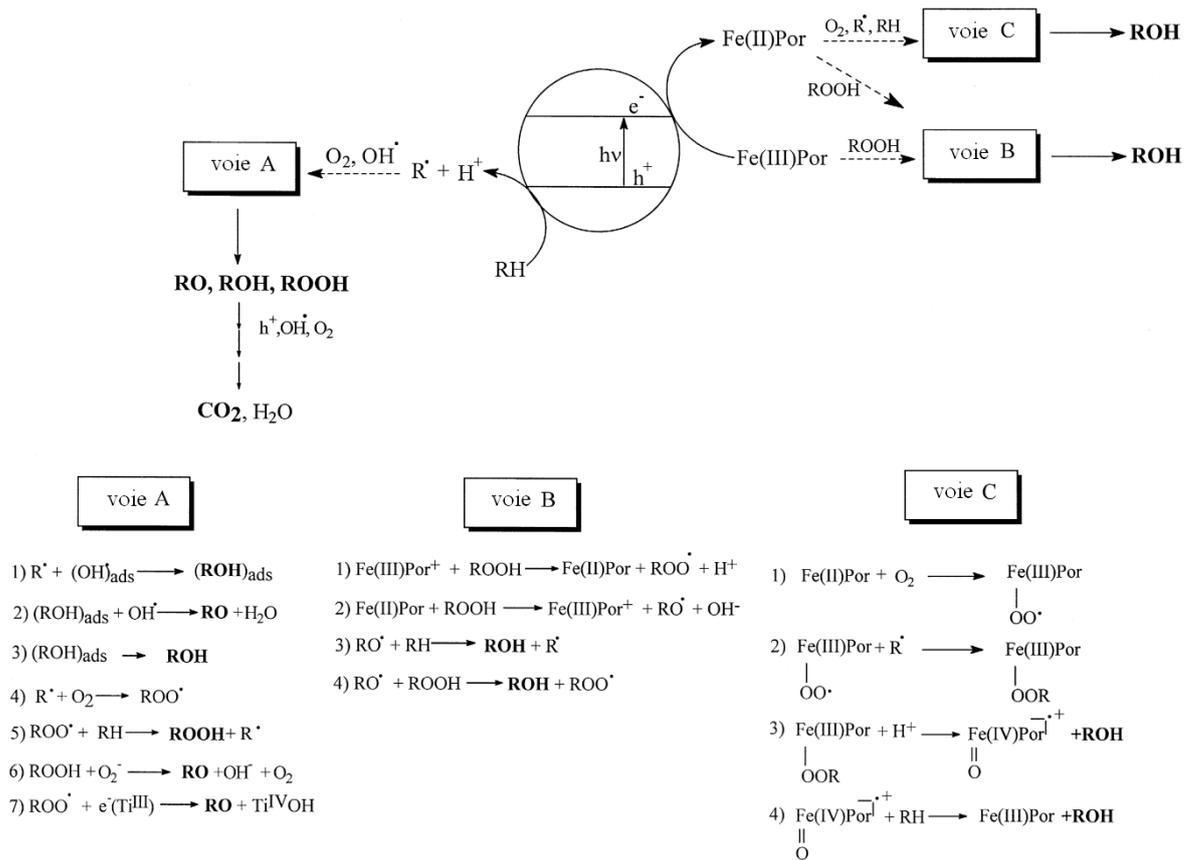


Figure 1.10 : Mécanisme de la réaction de photooxydation de cyclohexane et cyclohexène [62]

- L'oxydation photocatalytique hétérogène gaz-solide du benzène, toluène, cyclohexane et cyclohexène sur TiO_2 à température ambiante a été étudiée par EINAGA et al. [63]. La conversion du cyclohexène après 2 h est de 28%. L'irradiation de TiO_2 avec la lumière d'UV-proche génère les paires électron-trou (Eq.1). Le trou oxyde par la suite les groupes hydroxyls de surface (dénote par $-OH$) pour former les radicaux OH (Eq.2). D'après les analyses de FT-IR, la présence d' H_2O est attribuée dans la régénération des groupes hydroxyls de surface de TiO_2 dont ils sont consommés dans la photoréaction (Eq.3).

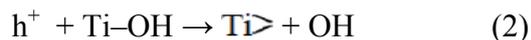
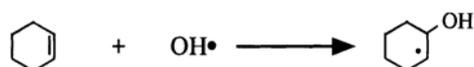


Figure 1.11 : Equations de l'oxydation photocatalytique hétérogène.

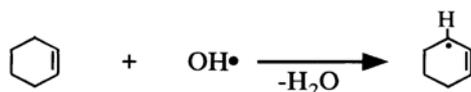
Les radicaux OH s'additionnent aux liaisons insaturées $C=C$ du cyclohexène. Ils abstraient aussi les atomes H des liaisons saturées $C-H$ du cyclohexène. Les

radicaux intermédiaires résultants sont oxydés par la suite par O₂ moléculaire. Les mécanismes d'oxydation du cyclohexène sont représentés ci-dessous (figure 1.12) :

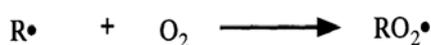
(a) Addition



(b) Abstraction



(c) Processus d'autoxydation



R• : Radicaux intermédiaires

Figure 1.12 : Mécanismes d'oxydation du cyclohexène

- Dans une étude rapportée par MALDOTTI et al. [64], l'oxydation photocatalytique du cyclohexène et cyclooctène par (nBu₄N)₄W₁₀O₃₂ supporté par la silice, a été trouvée fortement affectée par la présence de CH₂Cl₂ comme co-catalyseur. Le catalyseur est maintenu en suspension sous agitation magnétique à 1000 tr/mn dans CH₂Cl₂ ou CH₃CN contenant l'un de ses deux alcènes et irradié (λ > 300 nm) durant 60 mn à l'intérieur d'un réacteur en Pyrex et sous une atmosphère de 101.3 kPa d'O₂. Dans CH₃CN et en présence de cyclohexène, les analyses ont montré la formation de : hydroperoxide allylique comme produit majoritaire, cyclohex-2-en-1-one, cyclohex-2-en-1-ol et époxyde de cyclohexène. Ils représentent plus de 90% de l'alcène oxydé. Le rendement en époxyde de cyclohexène est de 1.5%. Le cycle photocatalytique du catalyseur en présence d'un substrat organique RH et O₂ est donné dans le schéma ci-après (figure 1.13) :

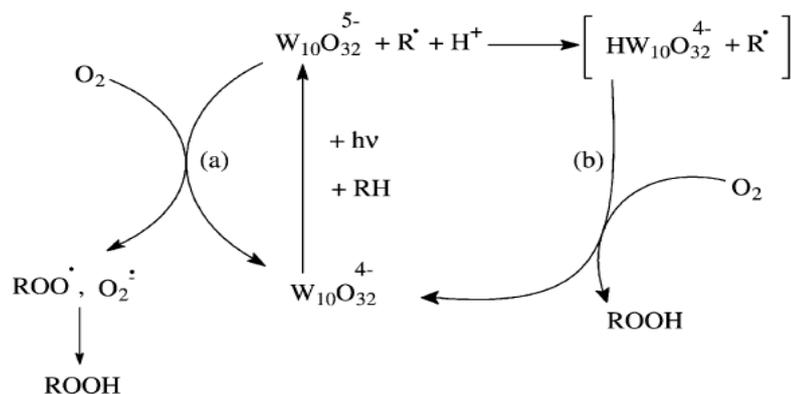


Figure 1.13 : Cycle photocatalytique du catalyseur en présence d'un substrat organique RH et O₂ [64]

L'utilisation de CH₂Cl₂ à la place de CH₃CN affecte l'activité photocatalytique du catalyseur en termes de distribution des produits et de rendements. L'effet important consiste dans la formation d'une quantité considérable de 2-chlorocyclohexanol comme produit additionnel issu de l'ouverture du pont de l'époxyde, ainsi que la formation de 3-chlorocyclohexène et des ions Cl⁻. Le rendement en époxyde de cyclohexène est de 2%. La molécule d'oxygène peut réagir avec CHCl₂• photogénéré pour donner les radicaux peroxyels selon l'équation (1). Selon la réactivité nucléophile d'O₂•⁻, les radicaux peroxyels halogénés peuvent être formés aussi comme conséquence de l'équation (2).



Figure 1.14 : Equations de formation des radicaux peroxyels

La formation de l'époxyde de cyclohexène peut être attribuée à l'équation (3)

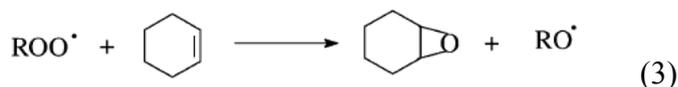


Figure 1.15 : Equation de formation de l'époxyde de cyclohexène

En effet, une quantité suffisante d'HCl peut probablement être formée durant la photominéralisation de CH₂Cl₂ selon l'équation (4). Le pont de l'époxyde s'ouvre comme conséquence de l'attaque nucléophile par Cl⁻ catalysé par H⁺, donnant le 2-chlorocyclohexanol comme montré dans l'équation (5)

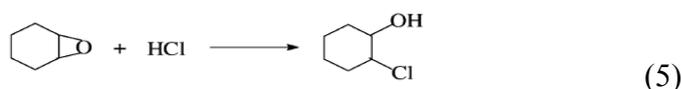


Figure 1.16: Equations de photominéralisation de CH_2Cl_2 et formation de 2-chlorocyclohexanol

- Une étude de photooxydation de cyclohexène catalysée par le phthalocyanine de zinc, utilisant la lumière rouge et blanche, a été rapportée par SEHLOTHO et al. [65]. Le rendement des produits obtenus augmente ainsi qu'il suit : cyclohexénone > cyclohexénol > trans-cyclohexanediol > oxyde de cyclohexène > hydroperoxyde de cyclohexène. Les rendements ont été trouvés dépendants de l'intensité lumineuse, la nature du solvant et de l'oxydant et le temps d'irradiation. Après 3 h de réaction sous air, dans THF comme solvant, avec une intensité de 0.52×10^{17} photons $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, le rendement en oxyde de cyclohexène est de 0.19%. Le mécanisme de formation de produits de photolyse est donné dans le schéma ci-dessous (figure 1.17) :

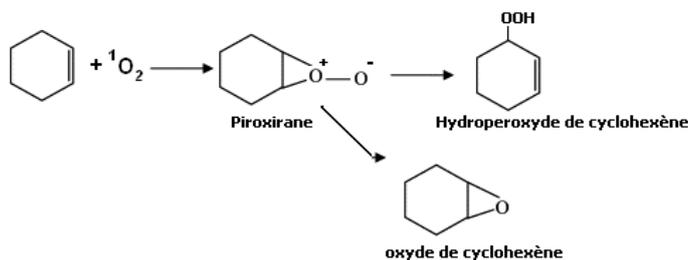


Figure 1.17 : Mécanisme de formation de produits de photolyse du cyclohexène [65]

- La photooxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire dans une solution aqueuse organique sous l'irradiation de la lumière visible a été étudiée par XUE et al. [66], utilisant le complexe PdPcS et ses analogues AlPcS et ZnPcS comme sensibilisateurs. La solution est irradiée avec une lampe d'halogène (500 W) pendant 8 h. La réaction donne l'hydroperoxyde de cyclohexène comme produit majeur et cyclohex-2-en-1-one et cyclohex-2-en-1-ol comme produits mineurs. Le rendement et la sélectivité des produits sont très dépendant du sensibilisateur, le solvant organique et la concentration de l'eau présente dans la solution. Parmi les trois sensibilisateurs examinés, PdPcS a été le meilleur en termes de photoactivité et stabilité. Une sélectivité de 90% en hydroperoxyde de cyclohexène est obtenue

avec PdPcS et le solvant mixte de CH₃CN et H₂O (85:15, v/v). Le mécanisme proposé pour l'oxydation photosensibilisé du cyclohexène par PdPcS est schématisé ci-dessous (figure 1.18) :

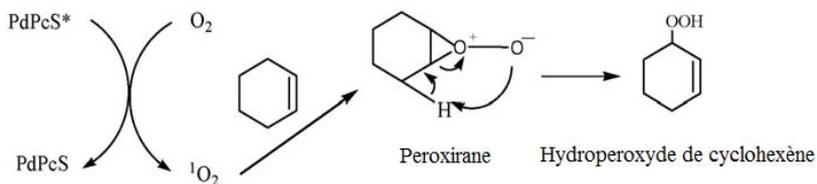


Figure 1.18 : Mécanisme proposé pour l'oxydation photosensibilisée du cyclohexène par PdPcS [66]

1.6. Oxygénâtes du cyclohexène

Nom chimique	Structure chimique
Epoxyde de cyclohexène	
cyclohex-2-en-1-ol	
cyclohex-2-en-1-one	
cyclohexan-1,2-diol	

CHAPITRE 2 PHOTOCATALYSE

2.1. Introduction

Ces dernières années, la photodégradation et la photocatalyse hétérogène ont été largement développées et appliquées avec succès à un grand nombre de composés organiques. Un des principaux intérêts de la photocatalyse hétérogène en phase aqueuse utilisant des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane (TiO_2) réside dans le fait qu'elle peut être un moyen efficace de traitement des eaux faiblement chargées en matières organiques d'origine naturelle ou de pollution industrielle [67].

La photocatalyse hétérogène est un processus qui inclut une variété de réactions : oxydation partielle ou totale, déshydrogénation, transfert d'hydrogène, détoxification d'eau, l'élimination des polluants gazeux, etc.... [68].

En conformité avec les deux derniers points, elle peut être considérée comme l'une des nouvelles " techniques d'oxydations avancées " (TAO), pour le traitement et la purification d'air et d'eau. Plusieurs livres et revues ont été récemment consacrés à ce problème [69,70]. Une revue récente a rapporté plus de 1200 références sur ce sujet [71].

La seule différence entre la photocatalyse et la catalyse conventionnelle est le mode d'activation du catalyseur en lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique.

2.2. Définition de la photocatalyse

Le mot photocatalyse est composé de deux mots " photo" et " catalyse "; ce qui veut dire catalyse en présence de lumière.

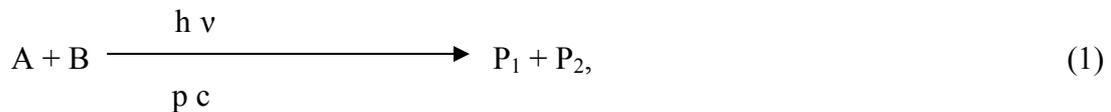
En réalité, le terme de photocatalyse est plus vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou par réaction photo-activée. La définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par lequel une altération photochimique est

réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs.

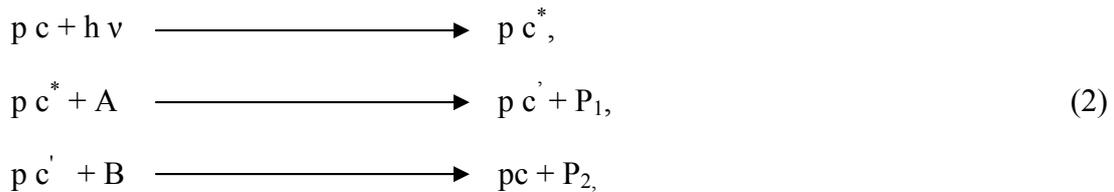
La photocatalyse hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. Si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée. Si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [72].

Le photocatalyseur est définie comme une substance couplée à la lumière permettant d'accroître la vitesse de la réaction jusqu'à atteindre l'équilibre chimique sans pour autant être consommé pendant le procédé. Il est capable d'initier des réactions avec des énergies libres positives ($\Delta G^\circ > 0$).

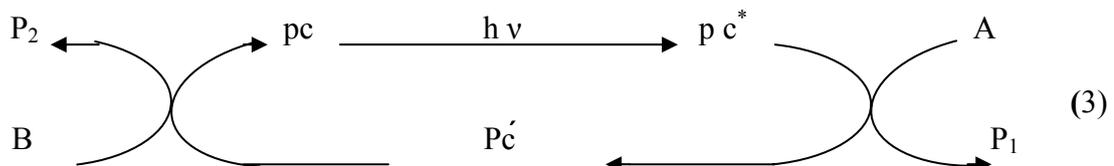
La transformation photocatalytique de l'eau en présence de lumière et de TiO_2 en hydrogène et en oxygène est une réaction avec une énergie libre positive ($\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ/mol}$) [67]. La représentation appropriée du phénomène de la photocatalyse et de l'action du photocatalyseur (pc) pour une réaction photocatalytique typique est comme suit :



Dans ce cas là ; la réaction peut être représentée selon les étapes suivantes :



Ou bien dans la forme généralisée avec une représentation explicite de la nature cyclique des interactions chimiques du photocatalyseur :



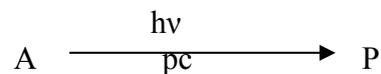
Ici pc^* est la forme du catalyseur induit par des quanta de la lumière (généralement excité électroniquement) ; pc' est la forme du photocatalyseur après l'interaction chimique de sa forme excitée avec le réactif initial A.

En conséquence des réactions, l'excitation photonique du photocatalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique.

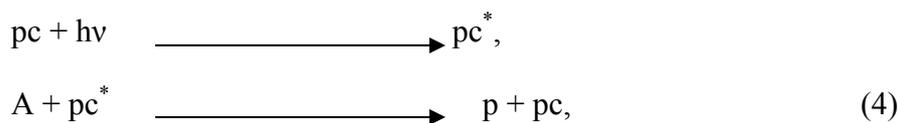
De là, le photon doit être considéré comme un réactif, et le flux de photons comme une phase fluide spéciale « la phase électromagnétique » [69].

On note dans les représentations (2) et (3), il est supposé que la plus simple façon concrète à la régénération du pc s'établisse par le second réactif initial B, alors que d'autres chemins de régénération de cette forme sont bien possibles.

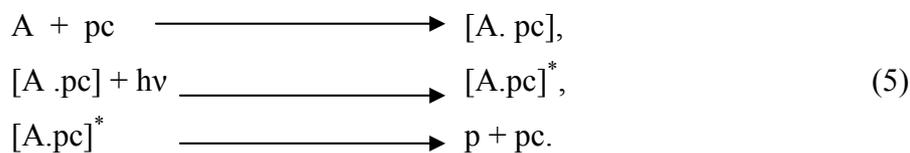
A côté des deux représentations (1) et (2) des réactions photocatalytiques typiques, on peut aussi proposer d'autres représentations simples pour une réaction photocatalytique primitive comme :



Le mécanisme correspondant à de telle réaction photocatalytique soit :



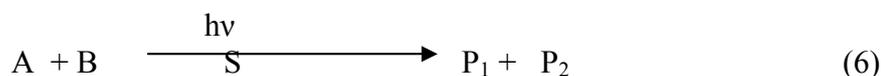
Ou



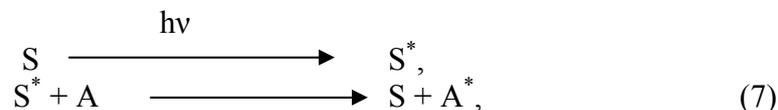
On peut noter que la représentation (4) implique une transformation chimique directe du substrat A durant l'interaction avec la forme excitée du pc.

La particularité de la représentation (5) est l'absorption de la lumière non pas par le pc lui-même mais par son complexe photosensible avec le substrat de la réaction. Les représentations (4) et (5) peuvent prendre place aussi bien pour quelques réactions photocatalytiques homogènes assistées par des complexes des métaux de transition que pour quelques réactions photocatalytiques hétérogènes des réactifs adsorbés sur des oxydes isolants, etc.

Quand on examine une réaction photosensibilisée comme le montre la réaction (6)



On remarque qu'elle est totalement identique à la réaction (1) en ce qui concerne la notation de l'équation conventionnelle, dans le cas du mécanisme typique de son occurrence, la représentation suivante est appliquée :



La majorité des exemples classiques des réactions photosensibilisées sont les réactions initiées par la vapeur du mercure excité par la lumière UV et par les molécules excitées des composés aromatiques [73].

La réaction (7) possède la possibilité de représenter les transformations des états excités S^* comme une représentation cyclique similaire à (3), ayant comme produit un état excité électroniquement de la molécule substrat, mais avec une différence substantielle : la régénération de l'état initial S est atteinte par un processus physique-désactivation de l'état excité.

De façon intéressante, le transfert de l'excitation électronique peut avoir lieu dans un "exciplex" –un complexe intermédiaire de la particule du photosensibilisateur induite électroniquement avec la molécule vers laquelle l'excitation est transférée, par la voie d'une interaction chimique du photosensibilisateur avec le substrat.

Par conséquent, le phénomène de photocatalyse peut être aussi défini comme un cas spécial du phénomène de photosensibilisation, lorsque les particules excitées du photosensibilisateur n'assurent pas le transfert de l'excitation, mais initient les transformations chimiques à travers des interactions chimiques avec les molécules des réactifs [73].

2.3. Principe de la photocatalyse

Une réaction photochimique nécessite l'absorption (par une molécule) d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée, un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé et peut alors subir une transformation chimique directe en produit stable, ou conduire à un intermédiaire réactif capable d'amorcer une réaction thermique, cependant, un tel état excité peut également dissiper son énergie sans changement chimique du réactif (processus photo-physique de désactivation).

Le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé en photochimie se situe entre 200 et 700 nm (ultraviolet et visible), ce qui correspond à des énergies comprises entre 600 et 170

$\text{kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ environ. Les radiations dans le proche infrarouge sont, en générale, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques [74].

2.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

2.4.1. La photolyse directe

L'absorption d'un quanta d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule.

Le rendement quantique ϕ d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent et le nombre de photons absorbés en un temps donné :

$$\phi = r_s / I_s$$

Avec : r_s : le nombre de moles réagissant par unité de temps.

I_s : le nombre de moles de photons par unité de temps.

Trois cas sont envisageables :

- Si $\phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;
- Si $\phi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique ;
- Si $\phi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Cependant, la photodégradation est très lente ($\phi > 1$). Par exemple, il faut dix jours pour diminuer de 50% une solution d'acrinathrin à 50 mg/L. Une solution de 100 mg/L de pentachlorophénol, à pH 7.3, est décomposée de moitié en 48 heures [75-78].

2.4.2. Influence d'accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , ...)

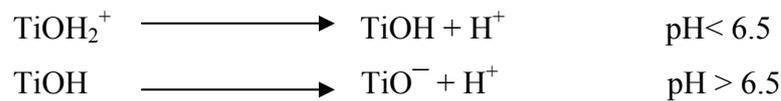
L'ajout d'accepteur d'électrons permet de réduire le phénomène de recombinaison trou / électron. Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur [76].

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène (P_{O_2}) dans l'eau.

Une grande concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, elle peut provoquer des réactions qui consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques [77].

2.4.3. Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO₂ ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point isoélectrique (pH_{pzc}). Il est de 6,5 environ pour le TiO₂ Degussa P25 qui est le TiO₂ le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée :



Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par KORMANN et al. [78]. $\text{pK}_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$ et $\text{pK}_{\text{TiOH}} = 8$. Les espèces qui se forment en fonction du pH sont les suivantes :



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

Lorsque le pH approche du pH_{pzc}, la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les espèces, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO₂. Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à pH₇ car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, les larges clusters sédimentent plus facilement que les très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Par contre, cette variation de la taille des particules peut être un avantage pour la séparation (par sédimentation ou filtration) du photocatalyseur de la solution traitée [79].

2.4.4. Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur.

Cette limite dépend de la géométrie du photoréacteur et des conditions de travail. En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée.

Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur [77-80].

Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieures à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction se soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en TiO_2 , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur [81].

2.4.5. Influence de l'intensité lumineuse

Des expériences ont montré [82,83] qu'au dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5. Modestov et al. [84] imputent la transition $r = f(I^1)$ à $r = f(I^{0,5})$ à un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et $\cdot\text{OH}$). Pour de grandes intensités irradiantes, la transition de $r = f(I^{0,5})$ à $r = f(I^0)$ est obtenue. A ce moment, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Cet effet peut être causé par le manque d'électrons pour O_2 par exemple, par des molécules organiques à proximité de la surface du TiO_2 et/ou par un excès de produit occupent les sites actifs du catalyseur [85,86].

Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans les travaux avec du catalyseur supporté, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.

2.4.6. Influence de la température

La faible température favorise l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80 °C, proche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

D'autres conséquences industrielles peuvent être considérées. Si la température est grande, les matériaux utilisés pour les installations doivent être résistants aux chaleurs (dilatables). En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20-80 °C.

Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau environnementale car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique [87].

2.4.7. Influence d'ions en solution

La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron. La vitesse d'annihilation trou/électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 en est augmentée [88].

L'effet néfaste d'une grande concentration en ions peut s'expliquer par l'oxydation par les radicaux hydroxyles de l'ion métallique réduit. D'autres effets peuvent être cités ; ainsi SCLAFANI et al. [89] ont étudié l'effet d'une grande concentration en ion Fe^{3+} sur la cinétique de photodégradation du toluène. Ils ont montré que les ions absorbent les radiations UV nécessaires au photocatalyseur. De plus, les ions métalliques précipitent sous forme d'hydroxyde selon le pH et la solution devient de plus en plus opaque au rayonnement [90].

2.5. Les réacteurs photochimiques

a- Réacteurs de laboratoire

Les formes les plus courantes des photoréacteurs sont les suivantes :

- Les photoréacteurs à immersion.
- Les photoréacteurs annulaires.
- Les photoréacteurs multi-lampes.
- Les photoréacteurs elliptiques.
- Les photoréacteurs à film de catalyseur.
- Les photoréacteurs à plaques.

b- Réacteurs semi-industriels

Les collecteurs solaires les plus courants sont les collecteurs paraboliques et les collecteurs holographiques [86].

2.6. Avantage et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse sont nombreux :

- Les composés réfractaires au traitement biologique peuvent être oxydés et dégradés par la photocatalyse.
- Elle peut être appliquée au traitement des substances humiques ou détruire des substances toxiques rejetées par des industries (non sélective).
- Elle est efficace pour le traitement des eaux faiblement chargées en polluants de l'ordre de ppm.
- En plus de la dégradation de polluant, l'effet direct des ultraviolets permet aussi une désinfection efficace de l'eau traitée.
- L'installation du photoréacteur est simple, il est formé majoritairement d'une lampe UV à forte puissance. Il peut ainsi s'intégrer dans une installation déjà en fonctionnement.
- Ne nécessite pas d'ajout des produits chimiques.

L'inconvénient majeur de cette méthode est :

La récupération du photocatalyseur est un grand problème. Une partie est soluble dans la solution et une autre est en suspension. L'idéale est de le fixer sur les supports (fibres de verres, céramique, bentonite), ou bien, l'intégrer dans la structure d'une matrice catalytique comme la bentonite modifiée [67].

2.7. Types de photocatalyse

2.7.1. Photocatalyse homogène

Dans ce type de photocatalyse, le photocatalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase : gazeuse ou liquide.

2.7.2. Photocatalyse hétérogène

Dans ce cas le photocatalyseur est généralement un solide poreux, et la phase réactionnelle est un fluide (gaz ou liquide).

Dans les réactions de photocatalyse hétérogène, les réactifs vont réagir à la surface active du photocatalyseur. Les produits de la réaction repartent ensuite de la surface catalytique vers le fluide. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes en série :

- 1- Diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide.
- 2- Diffusion à l'intérieure du solide poreux (transfert interne).
- 3- Adsorption des réactifs.
- 4- Réaction chimique proprement dite en phase adsorbée.

5- Désorption des produits en franchissant les mêmes étapes en sens inverse.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain du photocatalyseur et à l'intérieur de ce grain. Fig. (2.1)

Les étapes 2,3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique [91].

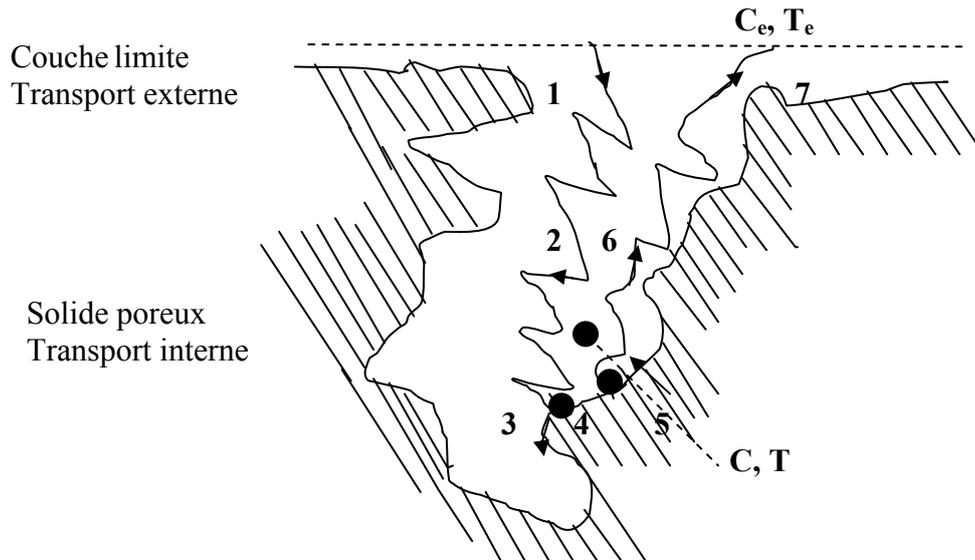


Fig.2.1 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [91]

2.8. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se présentent comme un vaste groupe de solides qui occupent une position intermédiaire entre les métaux et les diélectriques (isolants). La différence entre eux réside avant tout dans la valeur de leur conductibilité électrique. Cette différence n'est pas seulement quantitative mais aussi qualitative, sous l'influence d'un facteur donné. Ces facteurs sont les impuretés, la température, le champ électrique [92].

2.9. Oxyde de titane

Dans la nature, on ne trouve pas le titane à l'état pur, mais sous forme d'oxyde dans l'ilménite, sous la forme de composé de formule FeTiO_3 , dans le rutile sous la forme TiO_2 , et dans le titanite.

Le titane est un corps très répandu sur la terre, quatrième métal suivant l'ordre décroissant d'abondance dans la croûte terrestre, il contient 0,44 % de masse de cette dernière, à comparer à 8 % pour l'aluminium, 5 % pour le fer et 2 % pour le magnésium [93].

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques [94]. L'oxyde le plus faible est TiO. Le plus grand oxyde est TiO₂ qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression.

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (figure 2.2). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. Bien que le rutile soit un isolant ; par l'ajout de petites quantités de Ti³⁺, la conductivité électrique peut être induite. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti [95].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres cotés et à celles du rutile (figure 2.3) [96].

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (figure 2.4) [97].

L'oxyde de titane est industriellement important comme colorant blanc pour les peintures à cause de leur opacité élevée, de son inertie chimique, et de l'abondance comparative. Il est généralement produit à partir de l'ilménite par le procédé dit au sulfure ou par oxydation de chlorure. Le reste est utilisé comme revêtement d'électrodes de soudage, constituant de céramique et de réfractaire, de revêtement de sols, caoutchouc, encre d'imprimerie,...etc. Aujourd'hui ; la consommation annuelle de TiO₂ dans le monde dépasse les trois millions de tonnes [98].

Pour des raisons évidentes, le type de TiO₂ qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photo-activité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules qui peuvent être dégradées par l'action photocatalytique.

Dans d'autres cas, la photo-activité du TiO₂ joue un rôle positif : par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries.....etc. Pour toutes ces raisons, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développement industriel [99].

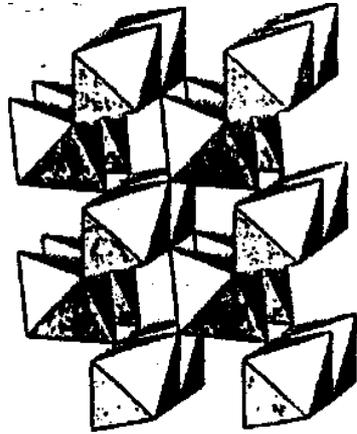


Fig.2.2 : La forme cristalline de rutile [95]

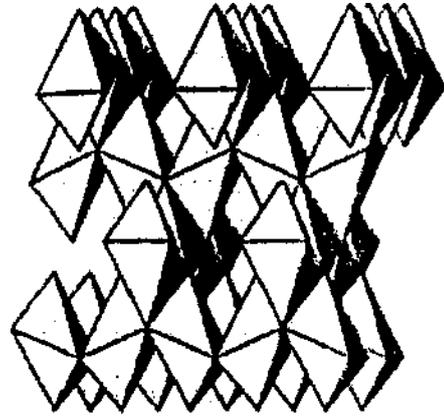


Fig.2.3 : La forme cristalline de l'anatase [96]

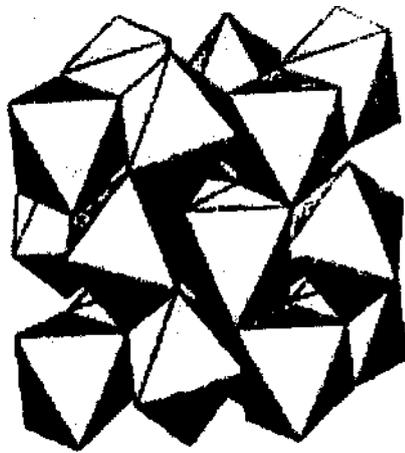
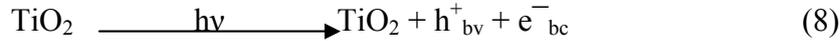


Fig.2.4 : La forme cristalline du brookite [97]

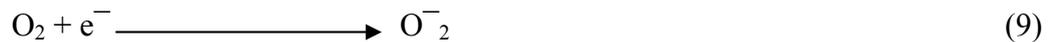
2.9.1. Mode d'action du TiO₂

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (fig.2.5). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h⁺) dans la bande de valence, et un site de réduction (un électron e⁻) dans la bande de conduction [100].



Les indices bc, bv et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

Ces électrons et trous migrent à la surface des particules catalytiques et simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox de chaque adsorbant, un transfert d'électron procède vers des molécules d'accepteur d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes. Cette réaction limite la recombinaison des charges (réaction 8) [101] :



Tandis que les photo-trous positifs h⁺ sont transférés aux molécules de donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH⁻ adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (réactions 10 à 12) en formant des radicaux hydroxyles et R[•] [102] :



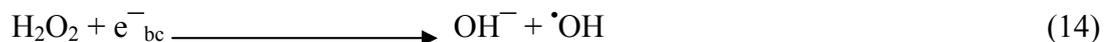
En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) [103] :

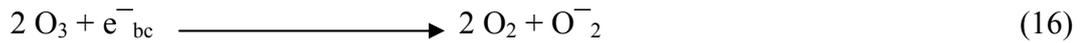


Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [104]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9 % [105].

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique :

Le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) [106] ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe³⁺,.....) limitant la recombinaison des charges :





Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'UV et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles.

Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 300 et 400 nm (composante U.V du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

Les radicaux fortement actifs d'hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) produits à partir des réactions d'oxydoréduction sont responsables de l'oxydation et dans certains cas de la minéralisation (oxydation complète en CO_2 et/ou en HCl) des espèces organiques [107,108].

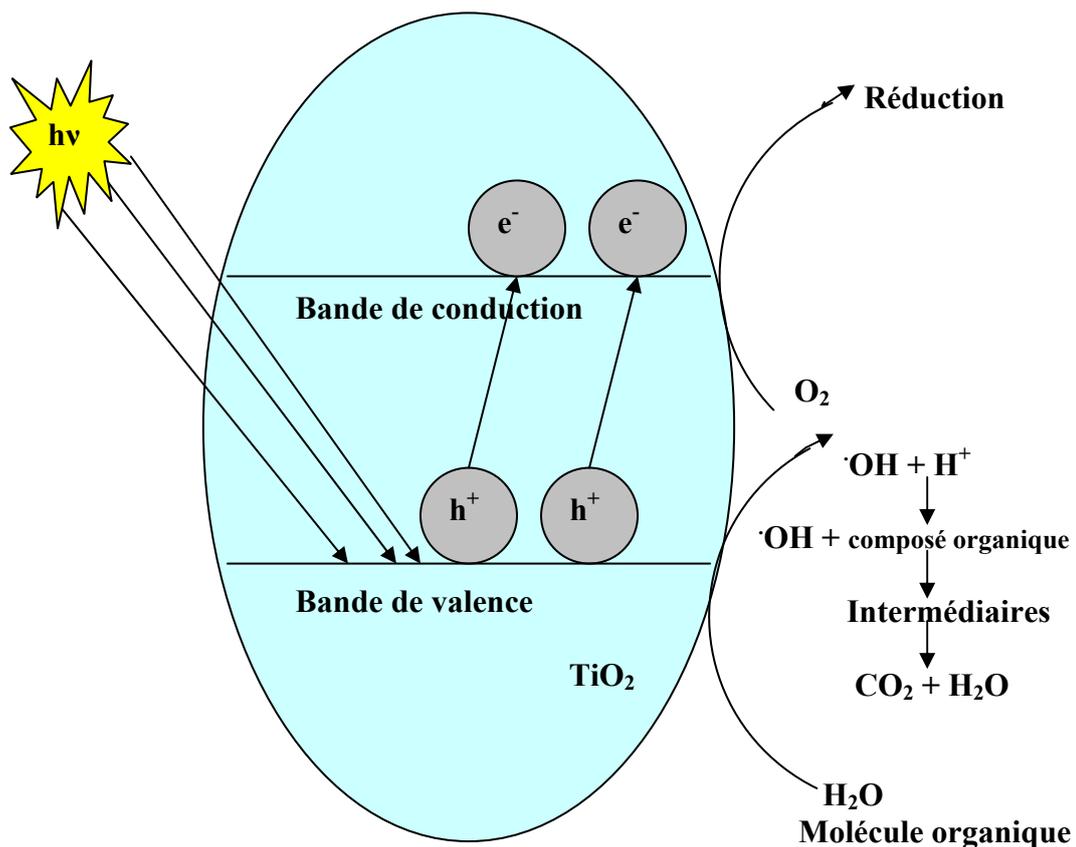


Figure 2.5 : Schéma du mécanisme photocatalytique [99]

CHAPITRE 3 ARGILES PONTÉES

3.1. Généralités

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines (quartz, calcite, feldspath,...) sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [109].

3.2. Bentonite

3.2.1. Généralités

Le terme bentonite est le nom commercial de toute argile dont la majeure partie de sa composition ($\approx 75\%$) est constituée par la montmorillonite. Cette dernière fût découverte pour la première fois en 1947 dans la montagne de Montmorillon près de Vienne en France.

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des bentonites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [109].

En Algérie, c'est dans l'Oranie (Ouest algérien) que se trouvent les gisements les plus importants de la bentonite. On relève en particulier ceux de M'zila (Mostaganem) et Hammam Bouhrara (Maghnia) [110].

3.2.2. Structure cristalline du feuillet élémentaire de la montmorillonite

Suivant l'hypothèse d'HOFFMAN, MARSHALL et HENDRICKS (hypothèse qui reste la plus conforme avec les résultats des méthodes physiques d'analyses actuelles (DRX)), le feuillet des montmorillonites est constitué par une couche octaédrique d'alumine située entre deux couches tétraédriques (fig.3.1). Les feuillets sont continus selon la direction a et b et superposés suivant l'axe c (fig.3.2).

Chaque tétraèdre est formé d'un atome de silicium lié à quatre atomes d'oxygène, ces derniers occupent les sommets du tétraèdre avec l'atome « Si » au centre. Les trois oxygènes formant la base de l'édifice sont mis en commun avec trois autres tétraèdres avoisinants, l'association de plusieurs tétraèdres sur un plan forme la couche tétraédrique du feuillet.

L'octaèdre est formé par six atomes d'oxygène dont certains peuvent être liés à un atome d'hydrogène (groupement hydroxyle OH) disposés aux sommets de l'édifice. Le centre du motif octaédrique est occupé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}). De la même manière que les tétraèdres, les octaèdres forment la couche octaédrique du feuillet.

Les deux couches s'associent en mettant en commun les oxygènes aux sommets des tétraèdres.

Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons de cohésion (force de VANDER WAALS) et par des ponts d'hydrogènes s'établissant entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent [111].

Des substitutions dans le réseau cristallin apparaissent essentiellement en couche octaédrique où il y a remplacement partiel de l'aluminium par le magnésium. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions (Na^+ , Ca^{2+}) situés entre les feuillets et qui sont échangeables [112].

La distance basale de ces minéraux définit comme la hauteur de la maille ou encore appelée distance réticulaire est variable. Pour le cristal anhydre et en absence de molécules polaires entre les feuillets, elle peut aller de 9.6 Å jusqu'à la séparation complète. La montmorillonite avec le sodium comme cation échangeable forme une couche d'eau et une distance basale de 12.5 Å, alors qu'avec le calcium, elle en a deux et une distance de 15.5 Å [113].

La formule théorique de la structure citée ci-dessus sans les substitutions est la suivante : $[(OH)_4 Si_8 Al_4 O_{20}] \cdot n H_2O$ [112].

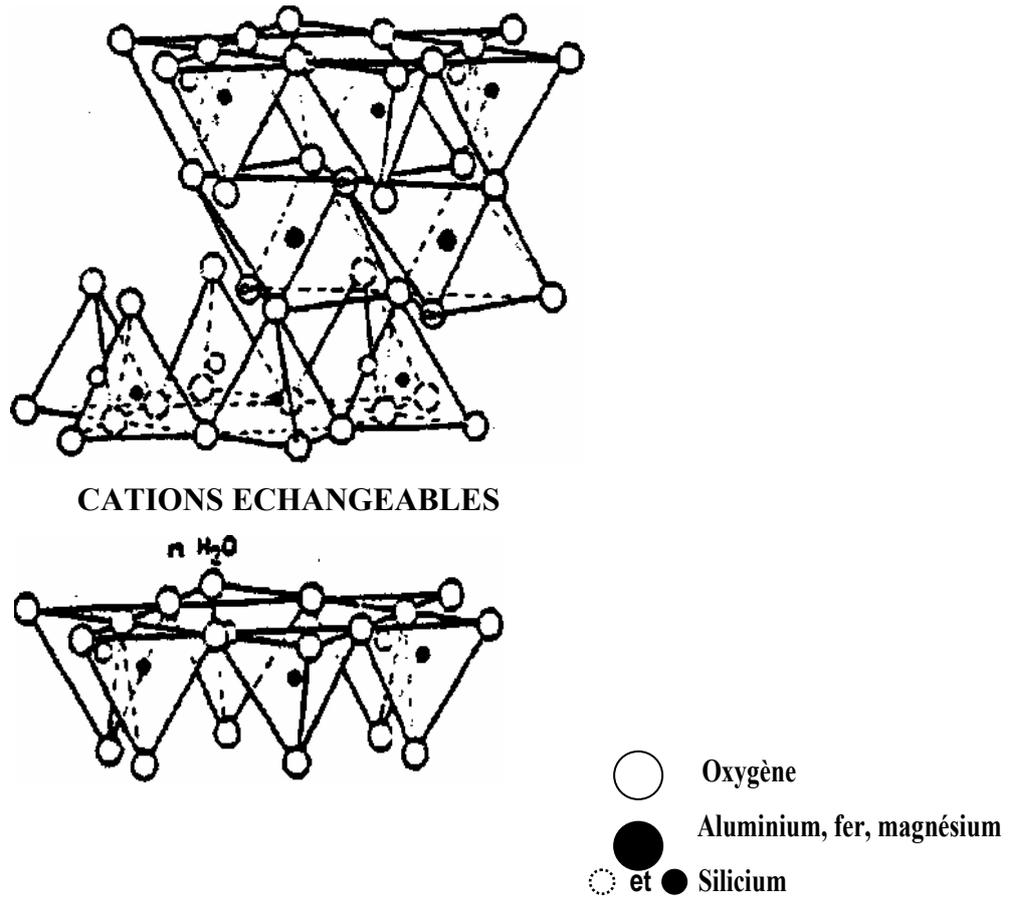


Fig.3.1 : Schéma de la structure de la montmorillonite (d'après HOFFMAN, ENDEL et WILM 1933, MARSHALL 1935, HENDRICKS 1942) [111].

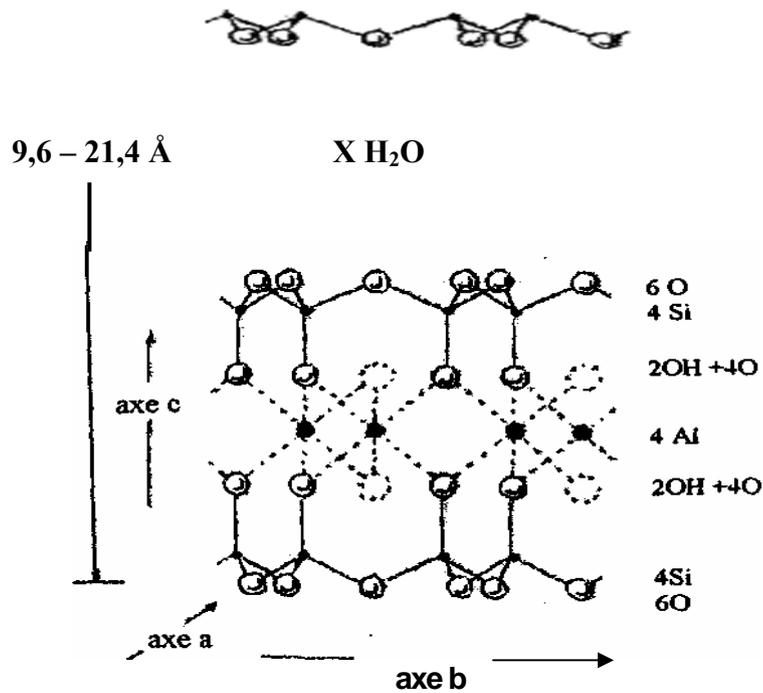


Fig.3.2 : Structure de la montmorillonite d'après les travaux de Grim [111].

3.3. Argile pontée

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Habituellement, c'est la montmorillonite sodique qui est utilisée pour la préparation des argiles pontées par échange de cations compensateurs (Na^+) avec des cations de polyhydroxymétalliques appelées polymères inorganiques [20, 114, 115].

A l'université Saâd Dahlab de Blida, les travaux dans ce domaine ont commencé au début des années 90 [12, 13, 116-133].

La bentonite pontée par le titane a été préparée pour la première fois par STERTE [134] en 1986 et YAMANAKA [135] en 1987. Ils ont employé le TiCl_4 , TiSO_4 et isopropoxide de titane, en tant que des réactifs primaires pour la préparation des agents de pontage. Une synthèse bibliographique nous a permis de rassembler les travaux réalisés sur ce sujet en ordre chronologique [136-186], une étude de quelques travaux récents est présentée ci-dessous :

* X. Ding et al. ont préparé trois types de montmorillonite pontée par le titane [153]. D'abord, trois types des sols d'hydrate de titane ont été préparés. Voie 1 : le premier sol d'hydrate de titane (Ti Sol HAc) a été préparé par l'addition de tétraisopropoxyde de titane dans une solution aqueuse de CH_3COOH . Voie 2 : le deuxième sol d'hydrate de titane (Ti Sol HCl) a été préparé dans une solution d'HCl. Voie 3 : le troisième sol (Ti Sol HAc-Pt), c.-à-d., des catalyseurs hydrophobes pontés par TiO_2 et dopés par Pt. Les surfaces spécifiques BET de MCHA (voie 1) et MCHCL (voie 2) ont été 94,2 et 96,5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivement. Celles des échantillons de Pt-MCHA (0,1 ; 0,2 ; 1,0% Pt) de voie 3 sont 79,4 ; 80,2 et 59,3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivement.

* G. ZHANG et al. ont synthétisé TiO_2 -montmorillonite dopée par N et S (NST-MMT) [154]. Le produit résultant est séché dans un four vide à 80°C et calciné à 300, 350, 400 et 500°C dans l'air pour 2 h. Les échantillons obtenus sont désignés par B, C, D et E, respectivement. L'échantillon sans calcination a été désigné par A. Les volumes poreux des échantillons A, B, C, D et E sont : 0,278 ; 0,248 ; 0,286 ; 0,295 et 0,240 cm^3/g , respectivement. Les tailles moyennes de leurs pores sont : 36,1 ; 39,1 ; 50,9 ; 54,8 et 45,1 nm, respectivement. Leurs surfaces spécifiques sont : 307,7 ; 254,2 ; 225,8 ; 215,1 et 212,9 m^2/g .

* P. NA et al. ont étudié la désulfuration oxydative photocatalytique par Ti-montmorillonite [170]. Cette dernière a été préparée par la méthode sol-gel. Le matériau obtenu est séché à 353K et calciné à 623K durant 3h. Ils ont préparés de Ti-montmorillonite avec des rapports de 5, 10 et 20 mmol/g. Une augmentation de l'aire de la surface spécifique ($164,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), du volume poreux ($0,22 \text{ cm}^3\text{/g}$) et du diamètre poreux ($45,8 \text{ \AA}$) de Ti-montmorillonite a été observée avec l'augmentation du rapport Ti/CEC. Les piliers dans Ti-montmorillonite sont principalement des cristallites d'anatase.

* K.V. BENEESH et al. ont préparé des séries d'argile pontée par le titane et dopée par le vanadium (V/Ti-PILC) avec différentes quantités de ce dernier [171]. Les échantillons ont été séchés à 80°C pour 20 h et calcinés à 400°C pour 3 h sous un flux d'air. La distance basale de Ti-PILC calciné à 400°C a été 40 \AA . Les surfaces BET des échantillons Ti-PILC, 1,5 wt.% V/Ti-PILC, 3 wt.% V/Ti-PILC, 5 wt.% V/Ti-PILC et 10 wt.% V/Ti-PILC ont été : 261, 232, 201, 174 et $91 \text{ m}^2\text{/g}$, respectivement. Leurs volumes poreux correspondants ont été : $0,259$; $0,252$; $0,242$; $0,230$ et $0,170 \text{ cm}^3\text{/g}$, respectivement.

* Q. HUANG et al. ont synthétisé différentes argiles pontées (Al-PILC, Zr-PILC, Ti-PILC et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Ti-PILC}$) supportées sur CrCe comme catalyseurs [186]. Les catalyseurs imprégnés sont séchés à 110°C pour 2 h et calcinés à 500°C pour 2 h. Parmi tous ces catalyseurs, CrCe/Ti-PILC ($S_{\text{BET}} = 183 \text{ m}^2\text{/g}$, $V_{\text{mic}} = 0,06 \text{ cm}^3\text{/g}$, $V_{\text{mes}} = 0,107 \text{ cm}^3\text{/g}$) et CrCe/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Ti-PILC}$ ($S_{\text{BET}} = 163 \text{ m}^2\text{/g}$, $V_{\text{mic}} = 0,058 \text{ cm}^3\text{/g}$, $V_{\text{mes}} = 0,089 \text{ cm}^3\text{/g}$) ont montré une grande activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs.

* E. MANOVA et al. ont préparés des matériaux poreux titane-argile selon une méthode colloïdale [187]. Ils ont trouvé que les matériaux $\text{TiO}_2\text{/SiO}_2\text{-argile}$: $\text{TiO}_2\text{/SiO}_2\text{-smectite}$ ($S_{\text{BET}} = 300 \text{ m}^2\text{/g}$; $V_{\text{mic}} = 0,059 \text{ cm}^3\text{/g}$) et $\text{TiO}_2\text{/SiO}_2\text{-vermiculite}$ ($S_{\text{BET}} = 290 \text{ m}^2\text{/g}$; $V_{\text{mic}} = 0,114 \text{ cm}^3\text{/g}$) sont très actifs que les solides poreux $\text{TiO}_2\text{-argile}$: $\text{TiO}_2\text{-smectite}$ ($S_{\text{BET}} = 105 \text{ m}^2\text{/g}$; $V_{\text{mic}} = 0,006 \text{ cm}^3\text{/g}$) et $\text{TiO}_2\text{-vermiculite}$ ($S_{\text{BET}} = 66 \text{ m}^2\text{/g}$; $V_{\text{mic}} = 0 \text{ cm}^3\text{/g}$). Ils ont postulés que la réduction dans la taille des cristallites des nanoparticules anatase peut être avantageuse pour baisser la recombinaison des électrons et trous photo-excités dans le photocatalyseur et donc augmenter leurs activités.

CHAPITRE 4 METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction

Le présent chapitre explique les techniques de préparation et de caractérisation de la bentonite pontée au titane et l'application de cette dernière dans le domaine de la photocatalyse pour l'époxydation du cyclohexène, cyclooctène, hex-1-ène et oct-1-ène. Ce travail a été effectué en collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELyon).

4.2. Matériels et méthodes de caractérisation

4.2.1. Produits et appareils

Produits et réactifs

- Bentonite brute de ROUSSEL (Maghnia)
- Chlorure de sodium (NaCl) 99.9 %
- Acide chlorhydrique (HCl) (Cheminova, 37.5 %)
- Nitrate d'argent (AgNO₃) (Ampere, 99.9 %)
- Tétraisopropoxyde de titane (Ti (OC₃H₇)₄) (Acros)
- Cyclohexène (C₆H₁₀) (ALDRICH, 99 %).
- Cyclooctène (C₈H₁₄) (ALDRICH, 95 %).
- Hex-1-ène (C₆H₁₂) (Fluka, 98 %).
- Oct-1-ène (C₈H₁₆) (Fluka, 96 %)
- Eau distillée

Appareillage

- Photoréacteur (Siemens 4000).
- Centrifugeuse (Hettich Universal 2S).
- Pompe péristaltique (VEB MLW Labortechnik).
- Pipette de Robinson-Kohn
- Micro-ondes (Sfornatutto).
- Diffractomètre aux rayons X (DRX) (Philips PW 1840).

- Spectrophotomètre infrarouge (IR) (Shimadzu FTIR 8900).
- Analyseur BET (Micromeritics ASAP 2010).
- Chromatographie en phase gazeuse (GC/FID) (Shimadzu GC-2014).

En plus des appareillages courants de laboratoire.

4.2.2. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs

4.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'examen aux rayons X peut fournir, par diffraction, des renseignements importants. En effet, il révèle la forme cristalline (dimension de la maille élémentaire, position des atomes) et les espèces chimiques et minéralogiques (calcite, quartz, feldspath...etc.).

L'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse des argiles est celle de DEBYE-SCHERRER qui consiste à mettre la substance en poudre fine dans un capillaire en verre que l'on place sur le trajet d'un faisceau étroit de rayons X monochromatique.

Ces derniers seront diffractés par les cristaux de l'échantillon dont l'orientation obéit à la loi de BRAGG suivante :

$$\lambda = 2 d \sin \theta \dots (4.1)$$

Où : d : distance inter-réticulaire

λ : longueur d'onde du rayonnement (Å)

θ : l'angle de diffraction exprimé en degrés

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de poudre de marque Philips équipé de :

- Un goniomètre vertical PW 1840 avec anticathode en cuivre et d'un filtre de nickel, travaillant sur une radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).
- Une fente variable automatique : réception 0,1 mm.

Les paramètres choisis sont :

- Une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.
- Une faible vitesse de rotation ($0,01 \text{ }^\circ\text{S}^{-1}$), avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies.

Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 80° pour les bentonites brutes et purifiées et entre 2 et 40° pour la montmorillonite pontée.

Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre adhérant parfaitement à la paroi du mortier.

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Les suspensions diluées à 1 % dans l'eau distillée sont déposées sur des lames de verre (30 x 45 mm²) et séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toutes autres perturbations. Ainsi, les feuillets de la montmorillonite (sodique ou pontée) sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001.

Après 24 heures de séchage, à température ambiante, on obtient une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

4.2.2.2. Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Cette méthode très fine permet d'atteindre en plus de l'organisation des atomes dans la maille déterminée par la diffraction des rayons X, d'autres éléments comme les énergies de liaison des atomes ou encore des renseignements sur la position et les énergies de liaison des protons du squelette. Ces points sont d'autant plus intéressants qu'ils échappent complètement à une étude par diffraction des rayons X. C'est pourquoi la spectroscopie infrarouge est considérée comme une technique supplémentaire qui complète admirablement la diffraction des rayons X.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre (Shimadzu FTIR 8900), sur une gamme de 400 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹.

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids). Cette dernière, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau.

Les absorptions résultantes sont analysées en fonction de la longueur d'onde.

4.2.2.3. Mesures texturales (méthode B.E.T)

L'une des propriétés les plus importantes des catalyseurs est sa surface spécifique. Quand la surface spécifique est grande la possibilité d'adsorption est grande aussi. Cela favorise la catalyse des solides. La détermination de la surface spécifique des catalyseurs solides se fait souvent par B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller).

Cette méthode se base sur l'équation suivante :

$$P / [V (P^{\circ} - P)] = 1 / (C V_m) + (C - 1) / (C V_m) \cdot P / P^{\circ}$$

(Eq.4.1)

- P : la pression du gaz adsorbé.

- P^o : la pression du gaz liquéfiée.

- V : le volume du gaz adsorbé.
- C : une constante.
- V_m : le volume du gaz adsorbé pour la formation d'une monocouche sur la surface du solide.

Le plus souvent, l'équation (4.1) s'exprime sous une équation linéaire :

$$P / [V (P_0 - P)] = f (P / P_0)$$

La représentation graphique de $P / [V (P_0 - P)]$ en fonction de P / P_0 conduit à une droite pour les valeurs de pression relatives comprises entre 0,05 à 0,35.

La pente de la droite est $K_1 = (C - 1) / (C V_m)$ et l'ordonnée est $K_2 = 1 / (C V_m)$ permet de calculer le volume de la monocouche V_m et la constante C .

Connaissant la valeur V_m , on peut calculer la surface spécifique du solide selon la relation suivante :

$$S = (V_m N A_m) / V_0 \quad (\text{Eq.4.2})$$

- S : la surface spécifique (m^2/g).
- V_0 : le volume molaire 22,4 L / mole.
- N : le nombre d'Avogadro.
- A_m : l'aire d'une molécule du gaz adsorbé ($N_2 = 16,2 \text{ \AA}$).

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type (micromeritics ASAP 2010) par construction de l'isotherme en 4 points.

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition ($-195 \text{ }^\circ\text{C}$). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Pour cela ; on met 0,15 g de chaque échantillon dans le tube et on met le tout dans l'appareil.

On laisse les échantillons durant 10 à 12 heures à haute température, ensuite on prend le poids (tube + échantillon). On les remet dans l'appareil et on les laisse une nuit.

Les échantillons sont tout d'abord dégazés à une température de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une durée de 16 h sous vide $6,6.10^{-9}$ bar.

Les résultats sont affichés automatiquement sur ordinateur.

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit (-195 °C).

4.2.3. Méthode d'analyse des solutions traitées

Chromatographie en phase gazeuse (GC/FID)

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation appliquée pour les substances organiques volatiles, dans les domaines des analyses pétrochimiques, pharmaceutiques, de l'environnement...etc. En général, les phases stationnaires correspondent à des liquides et plus rarement à des solides. La phase mobile qui entraîne l'échantillon dans la colonne est un gaz appelé gaz vecteur, on utilise généralement trois gaz qui sont : H₂, H_e et N₂. La phase gazeuse traverse toute la colonne et passe dans un détecteur avant de sortir à l'air libre.

L'appareil qui a été utilisé est un Shimadzu GC-2014 équipé d'une colonne apolaire SUPELCO equityTM 5, fused silica 30m x 0,25mm x 0,25µm muni d'un injecteur à 280°C et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) à 200°C. Deux méthodes ont été mises au point afin de séparer les réactifs et produits attendus des réactions, en faisant varier la température et la pression au sein de la colonne. Les programmes utilisés sont reportés en appendice B.

Les analyses sont effectuées après séparation du catalyseur par filtration.

4.3. Préparation des photocatalyseurs à base de la bentonite

Pour obtenir des matériaux microporeux, thermostables, caractérisés par des distances basales importantes et de grandes surfaces spécifiques à partir d'une argile montmorillonite, on procède à l'intercalation de cette dernière par des polycations de titane, ce matériau sera testé en tant que photocatalyseur dans l'époxydation du cyclohexène et autres alcènes.

4.3.1. Purification de la bentonite

a) Traitement préliminaire

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de ROUSSEL (Maghnia-Algérie).

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath,

calcite,...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser la bentonite dans de l'eau distillée, qu'on soumet à une forte agitation pendant 8 heures afin d'assurer une meilleure dispersion (obtention d'une solution colloïdale). Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (1N) et la suspension est soumise de nouveau à une agitation mécanique pendant une durée de 3-4 h de contact afin de rendre l'échantillon homoionique sodique (Na-montm) ; puis le liquide est séparé par une simple décantation.

Ce procédé est répété quatre fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables par Na^+ . Cette opération est suivie de plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée, afin d'éliminer l'excès de NaCl, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile. Par cette méthode, on fait la conversion de la montmorillonite en montmorillonite sodique homoionique. On la symbolisera dans la suite de notre travail par Na-montm.

On complète le volume par l'eau distillée pour que la concentration de solide soit moins de 5 %, puis la suspension est transvasée dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) et on laisse reposer (durant 8 h). Ces cylindres sont gardés à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stocks, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à 2 μm se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. Après 8 h on fait le siphonage (récupération) de la fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à 2 μm par aspiration à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn des 10 premiers centimètres limpides.

Après chaque prélèvement, on complète le volume de la fraction restante de la suspension par l'eau distillée et on agite pendant 5 mn, on laisse la suspension au repos de nouveau pour 8 h encore et on répète l'opération.

b) Elimination des sels résiduels

Les lavages successifs de la bentonite par l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation liquide/solide devient difficile. C'est pourquoi, on procède à une séparation par centrifugation à une vitesse de 3000-3500 tours/mn pendant 15 mn. Le surnageant est jeté et on récupère la couche de solide supérieure d'une couleur

claire. On doit noter qu'au cours de ces différentes opérations les particules qui ne sont pas dispersées lors de l'agitation (impuretés solides tel que le quartz...etc.) sont éliminées.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, on procède au traitement final des échantillons "montm-Na" par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse qu'on a fabriqués à l'aide de membranes d'acétates de cellulose (cellophane) sont plongées dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures (durant environ 7 jours) jusqu'à conductivité constante ou jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif, afin d'éliminer tous les ions chlorures.

Il faut signaler au passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et venir occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na.

Par la suite, la Na-montm obtenue est séchée dans une étuve à 40 °C pendant 72 heures.

4.3.2. Préparation des argiles pontées

Pour réaliser le pontage de la bentonite, et après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de pontage [111, 133, 188-194], on a procédé à l'utilisation de la méthode suivante :

a) Synthèse du polymère cationique (solution pontante)

Dans ce cas, on utilise une méthode appelée « méthode de sol-gel » [189] où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout de l'isopropoxyde de titane [Ti (OC₃H₇)₄] à une solution d'acide chlorhydrique (1 N) avec un rapport molaire égal 4. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 h (pH = 1,8) à température ambiante.

b) Pontage de la montm-Na

La solution polycationique de titane est ajoutée à une suspension aqueuse de montm-Na (1 % mass) initialement bien homogénéisée, goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique, avec un débit faible (0,4 mL/mn) et sous agitation, d'une façon à avoir un rapport molaire de 10 mmol de titane par gramme de Na-montm (déjà optimisé [189]).

Après 3 h d'agitation à une température de 50°C, à l'aide d'un agitateur rapide, l'argile a subi une centrifugation et lavage avec de l'eau distillée, puis elle est séchée dans un four

micro-ondes avec une puissance moyenne de 300 W pendant 5 min et calciné pendant 15 mn à 500 W (qui correspond à 500°C pour 4-5 h dans un four classique) [119-125].

4.4. Conduite des essais de l'époxydation photocatalytique sélective du cyclohexène et d'autres alcènes

Dans cette partie, on va utiliser notre matériel synthétisé précédemment ainsi que le TiO₂ Degussa P25 (commercial) comme photocatalyseurs pour l'époxydation du cyclohexène et autre alcènes.

4.4.1. Description de l'installation

Le photo-réacteur utilisé pour la réalisation de ce travail est en pyrex de forme cylindrique (diamètre : 40 mm, hauteur : 120 mm). La capacité volumique du photo-réacteur est 100 ml, on le place verticalement à une distance de 3 cm d'une lampe à vapeur de mercure, cette dernière est recouverte d'un filtre en verre qui ne laisse passer que des radiations dont la longueur d'onde est $\lambda \geq 340$ nm. Une agitation magnétique est assurée au sein du photo-réacteur pour avoir une bonne suspension du photo-catalyseur et une uniformité du mélange réactionnel, d'une part, et augmenter la surface de contact entre le photocatalyseur et la solution, d'autre part.

Le refroidissement de la lampe est assuré par une circulation d'eau à travers une boîte d'acier à double enveloppe. Le schéma du photo-réacteur est représenté sur la figure 4.1 ci-après :

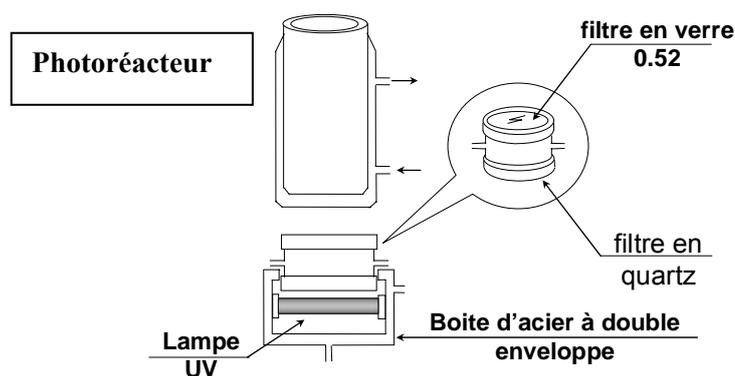


Fig.4.1. Schéma du photoréacteur

La cinétique de réactions de l'époxydation des alcènes est suivie à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse (CPG) ajusté avec FID en utilisant une colonne apolaire SUPELCO equityTM 5 muni d'un injecteur à 280°C et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) à 200°C. Les différents types de catalyseurs ont été utilisés sous forme de poudre fine (le diamètre moyen des particules égal 160 µm).

4.4.2. Préparation des solutions étalons

Une série de solutions étalons (concentration connue) de chacun des réactifs et produits attendus (cyclohexène ; époxyde de cyclohexène; cyclohex-2-en-1-ol; cyclohex-2-en-1-one; cyclohexan-1,2-diol; cyclooctène ; époxyde de cyclooctène; cyclooct-2-en-1-ol ; cyclooct-2-en-1-one ; cyclooctan-1,2-diol ; hex-1-ène ; époxyde de hex-1-ène ; hex-1-en-1-ol ; hex-1-en-1-one ; hexan-1,2-diol ; oct-1-ène ; époxyde de oct-1-ène ; oct-1-en-1-ol ; oct-1-en-1-one; octan-1,2-diol) a été préparée et injectée aux conditions chromatographiques citées précédemment.

4.4.3. Essais préliminaires : photolyse – catalyse

On a procédé à un essai de photolyse, en mettant 20 mL de cyclohexène (en absence du catalyseur) sous les radiations d'UV-Vis avec une alimentation continue en oxygène (100 mL/mn). La cinétique de la réaction est suivie par l'analyse de la solution avec CPG durant 10 h d'irradiation.

D'autre part, on a soumis 20 mL de cyclohexène à une époxydation avec 0,05 g de catalyseur, une alimentation continue en oxygène (100 mL/mn) et en absence de la lumière. La cinétique de la réaction est suivie par l'analyse de la solution (diluée 10 fois dans l'acétonitrile) avec CPG durant 10 h de la réaction.

Dans les deux cas, le photoréacteur est surmonté d'un réfrigérant ouvert à l'air ambiant.

4.4.4. Photo-époxydation du cyclohexène en présence de la bentonite pontée au titane

Pour l'étude de l'activité photocatalytique du catalyseur préparé et la sélectivité de la réaction d'époxydation du cyclohexène par rapport à l'époxyde du cyclohexène, on a introduit 0,05 g du catalyseur dans 20 mL de cyclohexène. Ce mélange a été soumis aux radiations lumineuses en présence d'une alimentation continue en oxygène (100 mL/mn). Le photoréacteur est surmonté d'un réfrigérant ouvert à l'air ambiant. On a suivi par la suite la cinétique de la réaction avec CPG durant 10 h de la réaction. L'échantillon à

analyser subit une filtration par des filtres d'acétate de cellulose (0,45 μm) avant de l'analyser. Ceci permet de séparer le catalyseur de la solution.

4.4.5. Etude de l'influence de la concentration du catalyseur

Afin d'étudier l'influence de la concentration du catalyseur sur la réaction d'époxydation photocatalytique du cyclohexène, on a soumis quatre échantillons contenant chacun 20 mL du cyclohexène avec différentes concentrations du catalyseur (1 ; 1.5 ; 2 et 3 mg/mL) aux radiations lumineuses. Le photoréacteur est surmonté d'un réfrigérant ouvert à l'air ambiant en présence d'une alimentation continue en oxygène (100 mL/mn). La cinétique de la réaction est suivie par l'analyse de la solution avec CPG pour une durée de 10 h de la réaction.

4.4.6. Etude de l'influence de la nature du solvant

Pour l'étude de l'influence de la nature du solvant sur la réaction d'époxydation photocatalytique du cyclohexène, on a soumis quatre échantillons contenant chacun 1 mL du cyclohexène ; 0,05 g du catalyseur et 20 mL de différents solvants (chloroforme, méthylcyclohexane, tétrachlorure de carbone, acétonitrile) aux radiations lumineuses. Le photoréacteur est surmonté d'un réfrigérant ouvert à l'air ambiant en présence d'une alimentation continue en oxygène (100 mL/mn). La cinétique de la réaction est suivie par l'analyse de la solution avec CPG durant 10 h de la réaction.

4.4.7. Photo-époxydation du cyclohexène en présence de TiO_2 Degussa P25

L'oxyde de titane commercial TiO_2 Degussa P25 (contient environ 80 % d'anatase et 20 % de rutile, sa surface spécifique est de 50 m^2/g) a toujours présenté une grande activité photocatalytique dans des centaines de travaux [8, 10, 34, 35, 55, 63]. C'est pour ça qu'il est utilisé comme standard de comparaison. On a fait donc un essai de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène en présence de TiO_2 Degussa P25 commercialisé sous forme de poudre très fine. Pour cela, on a introduit 0,015 g de TiO_2 Degussa P25 (0,05 mg de Ti-mont contient environ 15 mg de TiO_2) dans 20 ml de cyclohexène. Ce mélange a été soumis aux radiations lumineuses en présence d'une alimentation continue en oxygène (100 mL/mn). Le photoréacteur est surmonté d'un réfrigérant ouvert à l'air ambiant. La cinétique de la réaction est suivie par l'analyse de la solution (diluée 10 fois dans l'acétonitrile) avec CPG durant 10 h de la réaction.

4.5. Photo-époxydation du cyclooctène, hex-1-ène et oct-1-ène en présence de la bentonite pontée au titane

On a étudié l'activité photo-catalytique du catalyseur préparé dans l'époxydation de : cyclooctène, oct-1-ène et hex-1-ène. Ceci permet d'évaluer les différences de réactivités liées à la structure de l'alcène. Pour cela, on a introduit 0,05 g du catalyseur dans 20 mL de chaque alcène. Ces mélanges ont été soumis aux radiations lumineuses en présence d'une alimentation continue en oxygène (100 mL/mn). Le photoréacteur est surmonté d'un réfrigérant ouvert à l'air ambiant. On a suivi par la suite la cinétique de la réaction avec CPG durant 10 h de la réaction.

CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSION

5.1. Caractérisation des catalyseurs

5.1.1. Analyse par diffraction aux rayons X (D.R.X)

a) Purification de la bentonite

De l'examen des résultats d'analyses réalisées par la diffraction des rayons X (fig.5.1) on remarque que :

- L'échantillon de la bentonite brute est composé d'une fraction importante de minéraux argileux et d'une faible quantité d'impuretés cristallines comme il est montré dans le tableau suivant :

Tableau 5.1 : Résultats d'analyse par la diffraction des RX de la bentonite brute (25°C)

Phase argileuse	Montmorillonite [(Na,Ca) _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .xH ₂ O]	2θ (°)	4,55	20,00	35,40
		d (Å)	15,82	4,46	2,45
	Kaolinite [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	2θ (°)	12,50	20,15	36,00
		d (Å)	7,17	4,26	2,46
	Illite [K (AlFe) ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ . H ₂ O]	2θ (°)	8,80	19,70	31,50
		d (Å)	10,02	4,46	2,84
Impuretés Cristallines	Quartz [SiO ₂]	2θ (°)	26,60	20,90	-
		d (Å)	3,34	4,26	-

Ces résultats montrent une prédominance de la montmorillonite et l'existence de la kaolinite, de l'illite et d'autres impuretés cristallines telles que le quartz.

Sachant que même un faible pourcentage de ces impuretés peut affecter les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite, l'étape de traitement préliminaire de la bentonite brute devient très importante avant d'entamer l'étape de pontage.

- Le diffractogramme de la bentonite homoionique sodique (fig.5.2) montre clairement l'efficacité du procédé de traitement qui se traduit par la disparition de la plupart des pics caractérisant les impuretés. Cependant la raie correspondante au quartz, qui est située à $2\theta = 26,6^\circ$ a complètement disparu.

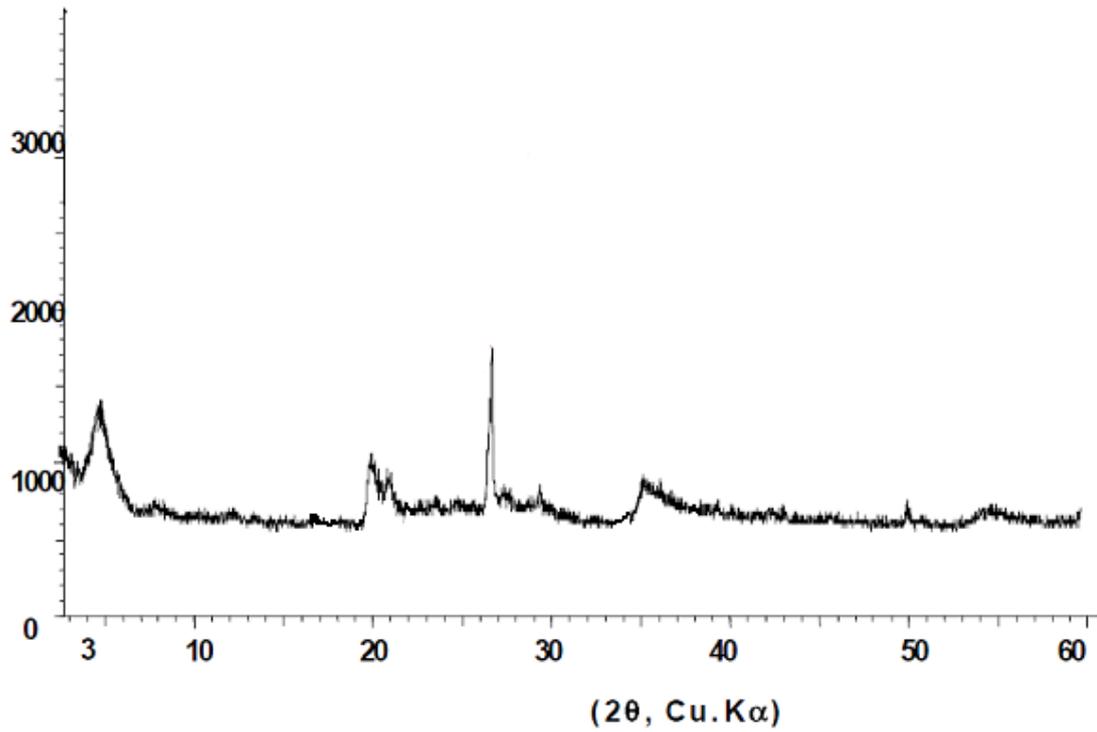


Figure 5.1 : Diffractogrammes de RX de la bentonite brute

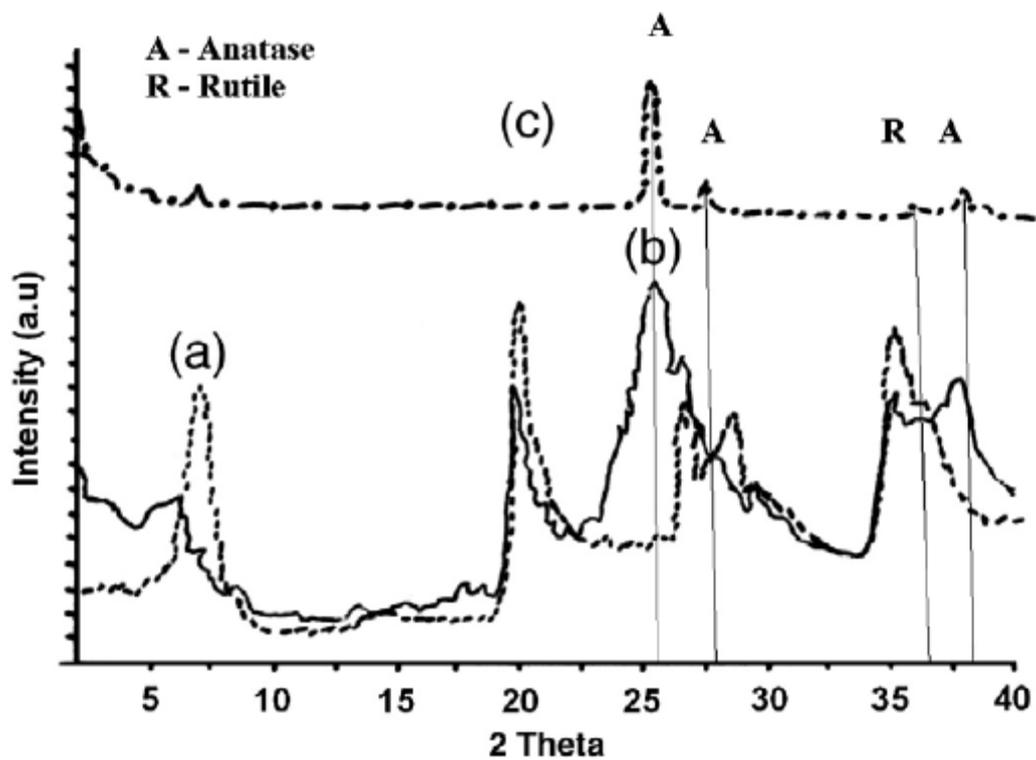


Figure 5.2 : Diffractogrammes de RX des échantillons : a) Na-montmorillonite
b) Ti-montmorillonite
c) TiO_2 P25

La distance interfoliaire de l'argile est réduite de 1,58 nm (l'état brut) à 1,26 nm (l'état purifié), ce qui implique l'homoionisation de la bentonite traitée en échangeant les différents cations existants entre les feuillets de la bentonite brute par les cations de sodium (Na^+). Le diffractogramme de Ti-montmorillonite montre une raie à $2\theta = 25,5^\circ$, dû à la présence de la phase anatase.

b) Bentonite pontée à base de Ti (OC_3H_7)₄

L'analyse du diffractogramme de Ti-montmorillonite obtenu par D.R.X (fig.5.2) montre une raie à $2\theta = 25^\circ$, dû à la présence de la phase anatase. La distance basale de la montmorillonite a augmenté jusqu'à 2,2 nm.

D'après ce résultat, on constate que le pontage de la montmorillonite par le titane a été réalisé par un échange entre les cations interfoliaires (Na^+) et des particules de titane qui sont probablement chargées positivement dans un milieu à faible pH (pH = 1,8).

Le processus d'intercalation et de calcination peut être schématisé sur la figure (5.3) qui suit :

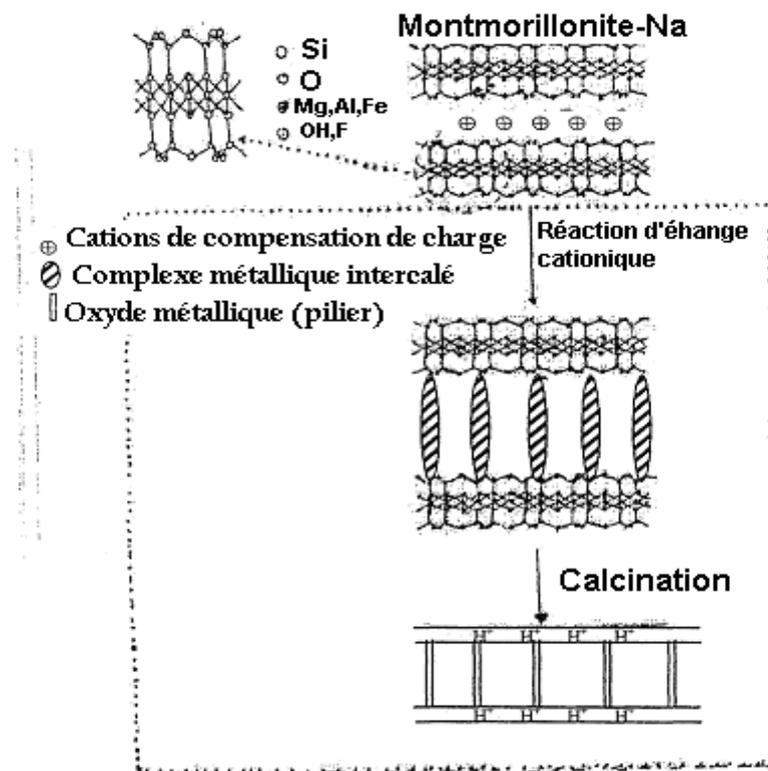


Figure 5.3 : Modèle schématique de processus d'intercalation des feuillets et formation des argiles à piliers [111]

5.1.2. Analyse par infrarouge (IR)

On représente par la figure (5.4) les spectres infrarouges des montmorillonites purifiée et pontée.

Les bandes situées entre $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements O-H : soit de la couche octaédrique soit de l'eau interfoliaire.

La bande située à $1654,63\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets de l'argile.

La bande la plus intense qui apparaît entre $900-1100\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de la valence de la liaison Si-O.

Les deux bandes qui apparaissent entre $425-1000\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations de déformation de Si-O-Mg et Si-O-Al en position octaédrique.

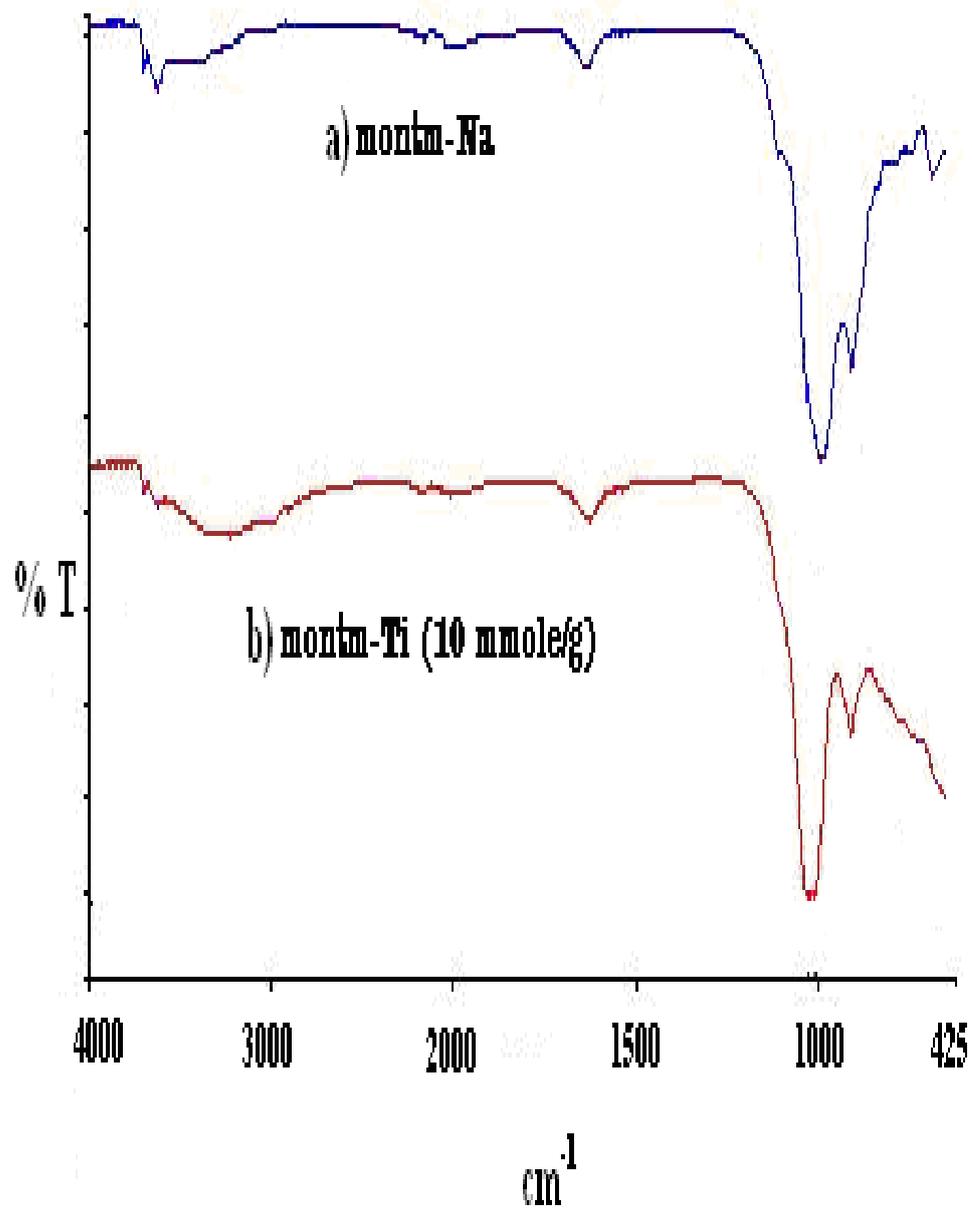


Figure 5.4 : Spectres FTIR des bentonites purifiée et pontée : a) Na-montm
b) Ti-montm

5.1.3. Mesures texturales (B.E.T)

Les espacements basaux obtenus pour les feuillets de la montmorillonite sont confirmés, là aussi, par le grand développement du réseau microporeux et les grandes surfaces spécifiques. Les résultats sont présentés dans le tableau (5.2) ci-dessous :

Tableau 5.2 : Valeurs des mesures texturales de Na-montmorillonite et Ti-montmorillonite

	Surface spécifique (m ² /g)	Surface microporeuse (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume poreux total (cm ³ /g)
Na-montmorillonite	78,000	29,000	0,014	0,105
Ti-montmorillonite	254,000	42,000	0,015	0,255

Ti-montmorillonite présente une surface B.E.T nettement supérieure à celle de la bentonite purifiée (Na-montmorillonite), indiquant par là, la réalité de l'insertion, en parfait accord avec les résultats de D.R.X obtenus. Cette différence au niveau de la surface B.E.T est attribuée seulement à la variation de la microporosité en parfait accord avec les résultats diffractométriques qui donnent un espacement basal très important pour Ti-montmorillonite et par conséquent la fixation d'une grande quantité de molécules N₂. L'augmentation du volume poreux est attribuée à la formation des micropores et des mésopores.

Les résultats obtenus sur les isothermes d'adsorption-désorption (Fig.5.5) montrent que tous les deux échantillons (Na-montmorillonite et Ti-montmorillonite) sont identiques et semblent être du type IV caractéristique de solides qui incluent des micropores et des mésopores [classification de BDDT]. On peut voir que la pente des isothermes à de basses pressions relatives augmente dans le matériau ponté par suite du processus de pontage.

L'équation de Horvath-Kawazoe (H-K) a été utilisée pour déterminer la distribution des micropores. D'après Fig.5.6 (a), Ti-montm est caractérisée par une distribution poreuse unimodele centrée à 4,7 Å. La distribution des dimensions mésoporeuses est obtenue par l'application de la méthode de Barret-Joyner et Halenda (BJH) à l'isotherme d'adsorption. Ti-montmorillonite contient une distribution des dimensions poreuses bimodales, centrée à environ 38 et 63 Å (Fig.5.6 (b)). Les mésopores sont causés par les défauts de l'empilage des particules.

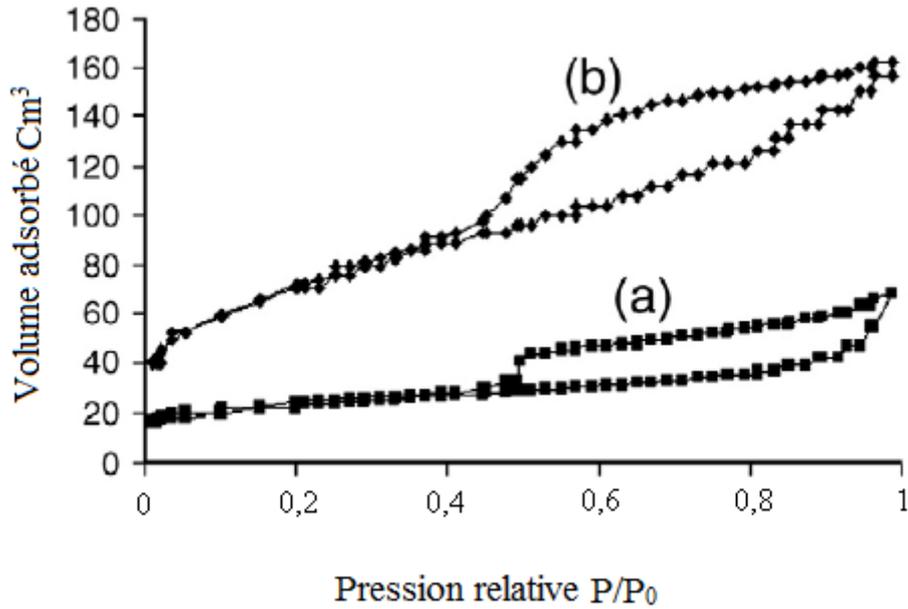


Figure 5.5 : Isothermes d'adsorption-désorption de : (a) Na-montmorillonite
(b) Ti-montmorillonite

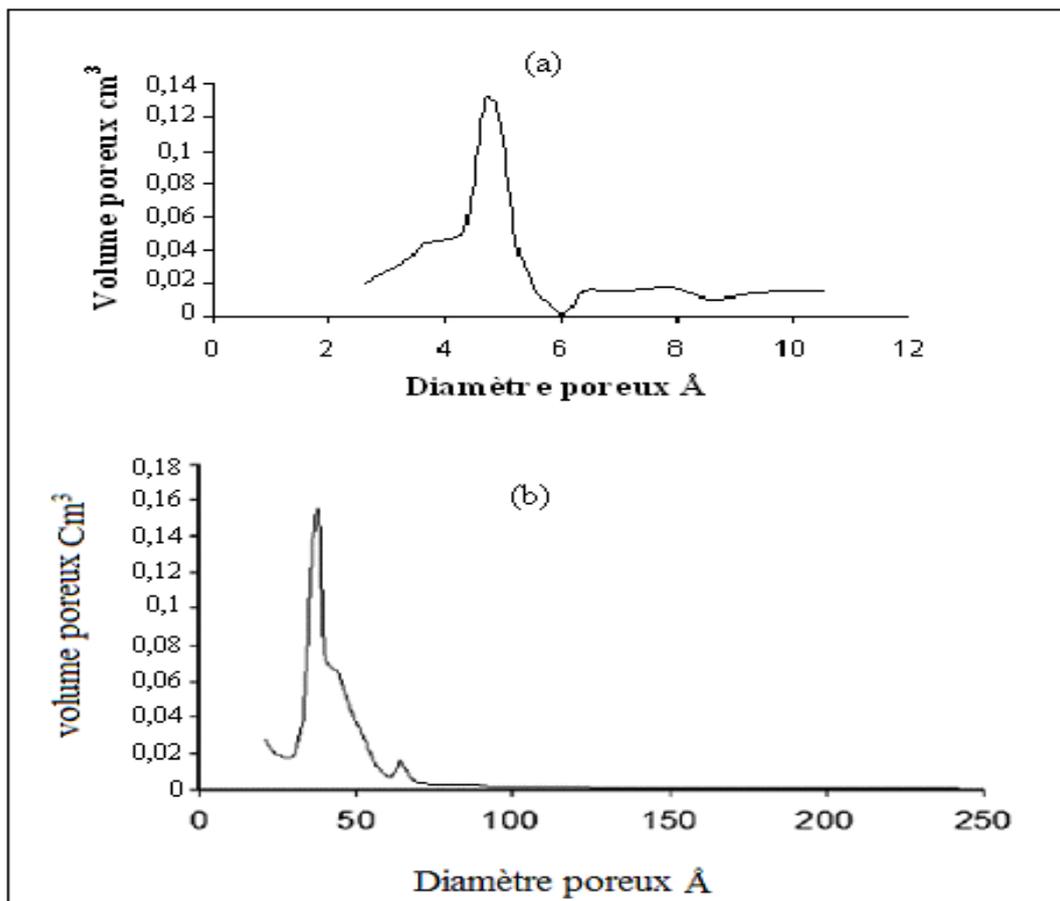


Figure 5.6 : La distribution des dimensions des pores de Ti-montmorillonite
(a) Distribution des micropores
(b) Distribution des mésopores

D'après cette caractérisation, ce nouveau matériau peut trouver ses applications dans le domaine de la catalyse. Donc, on l'a utilisé par la suite pour l'époxydation photocatalytique de différents alcènes.

5.2. Essais de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène

5.2.1. Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage de : cyclohexène ; époxyde de cyclohexène ; cyclohex-2-en-1-ol ; cyclohex-2-en-1-one ; cyclohexan-1,2-diol ; cyclooctène ; époxyde de cyclooctène ; cyclooct-2-en-1-ol ; cyclooct-2-en-1-one ; cyclooctan-1,2-diol ; hex-1-ène ; époxyde de hex-1-ène ; hex-1-en-1-ol ; hex-1-en-1-one ; hexan-1,2-diol ; oct-1-ène ; époxyde de oct-1-ène ; oct-1-en-1-ol ; oct-1-en-1-one ; octan-1,2-diol sont représentées dans l'appendice B.

5.2.2. Test de photolyse

Les valeurs des essais de l'époxydation du cyclohexène sous l'effet des radiations lumineuses d'UV-Vis et en absence du catalyseur sont représentées en appendice D (Tableau 1). Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (1 et 10 h) sont réunis en appendice C.

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps (fig.5.7).

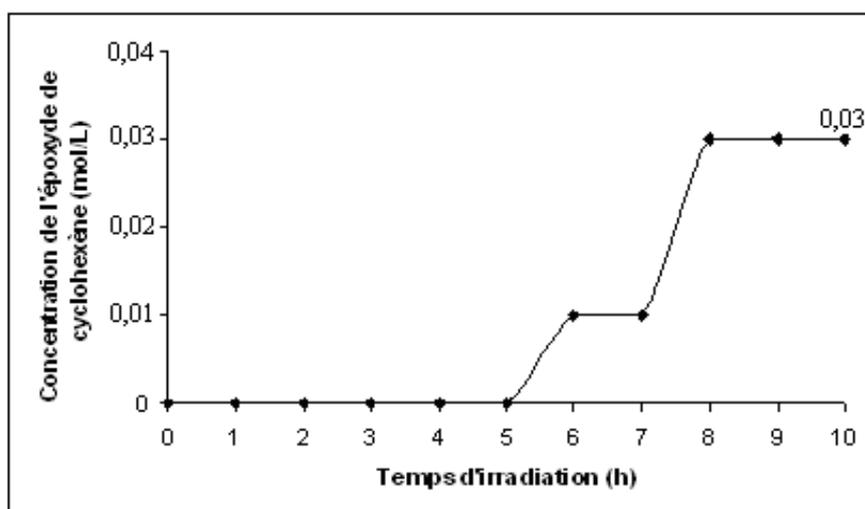


Figure 5.7 : Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps en absence du photo-catalyseur : 20 mL cyclohexène, O₂ (100 mL/mn), $\lambda \geq 340$ nm, 10 h.

D'après ce résultat, on constate que l'effet des radiations lumineuses sur l'époxydation du composé organique est faible et que le processus de photolyse est très lent, d'où le rendement maximum est très faible ; il ne dépasse pas 0,3%.

5.2.3. Test de catalyse

Les valeurs de l'époxydation catalytique de cyclohexène en absence de la lumière sont représentées en appendice D (Tableau 2). Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (1 et 10 h) sont réunis en appendice C.

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps et en absence de la lumière (fig.5.8).

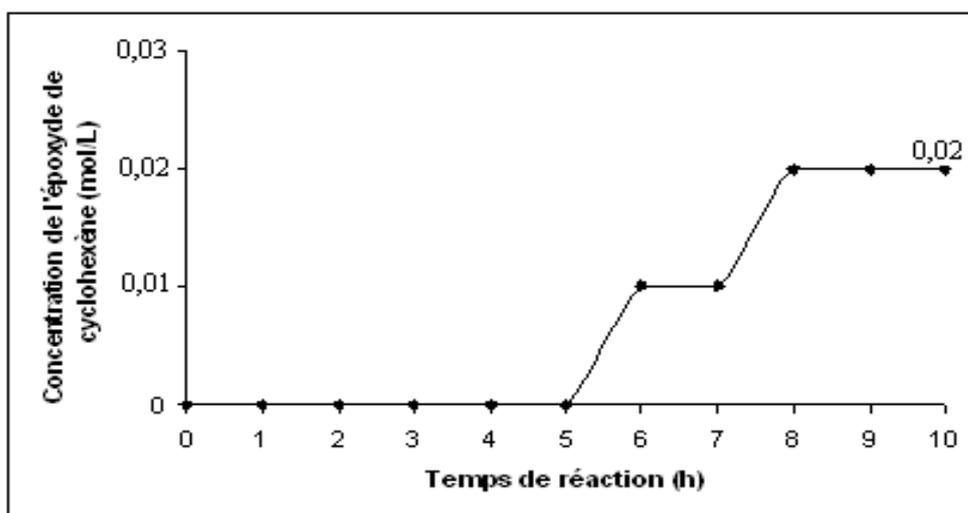


Figure 5.8 : Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps en absence de la lumière : 20 mL cyclohexène, 50 mg Ti-mont, O₂ (100 mL/mn), 10 h.

On remarque également que le rendement maximum en époxyde de cyclohexène n'a pas dépassé 0,2% après 10 h de contact entre le catalyseur et le cyclohexène.

5.2.4. Résultats des essais de photo-époxydation du cyclohexène en présence de la bentonite pontée

En présence de la bentonite pontée au titane et sous les radiations lumineuses à $\lambda \geq 340$ nm, le procédé de photo-époxydation est remarquable (Tableau 5.5).

Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (1 et 10 h) sont réunis en appendice C.

Les résultats de la photo-époxydation du cyclohexène en présence de montm-Ti sont réunis en appendice D (Tableau 3).

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps (fig.5.9)

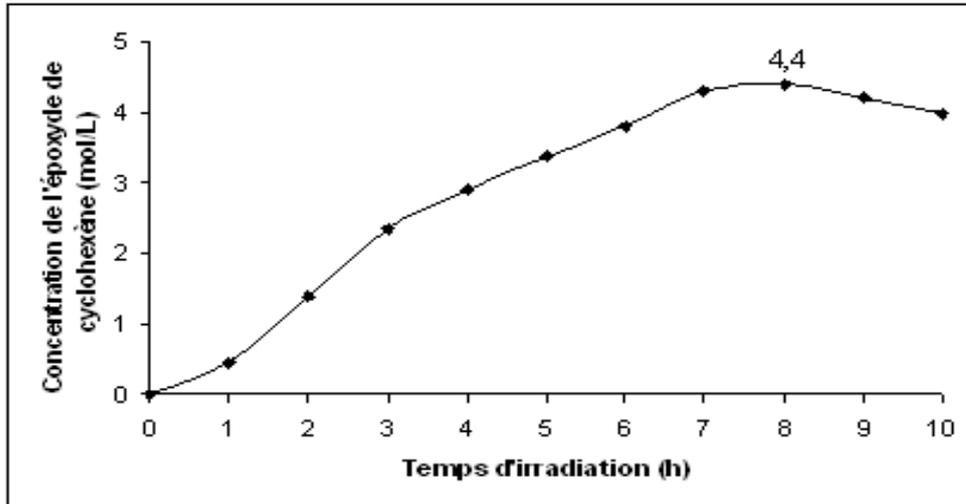
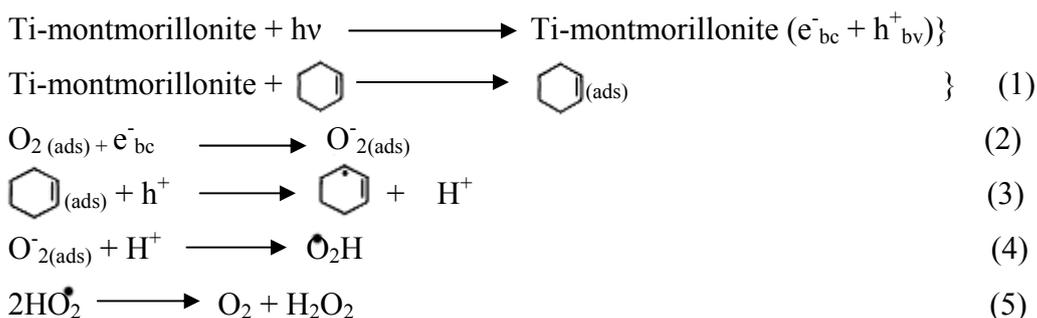


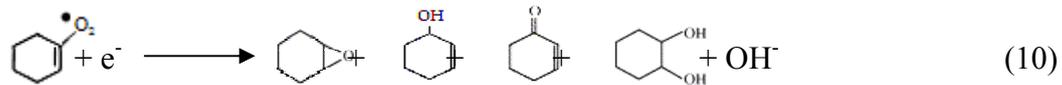
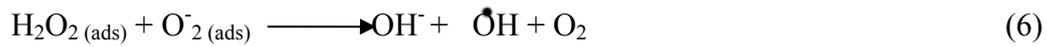
Figure 5.9 : Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps : 20 mL cyclohexène, 50 mg Ti-mont, O₂ (100 mL/mn), λ ≥ 340 nm, 10 h.

En se basant sur l'hypothèse émise par plusieurs auteurs, on peut distinguer trois étapes de la photo-époxydation; la première étant l'adsorption du cyclohexène dans les pores de la bentonite pontée et l'activation du semi-conducteur TiO₂ par les radiations lumineuses (UV) qui donnent lieu à la génération des paires électron-trou (e⁻, h⁺); ces derniers vont provoquer, en deuxième étape, selon des réactions d'oxydo-réduction, la formation des radicaux hydroxyls (•OH) responsables de l'époxydation du cyclohexène. Les oxygénates de la réaction sont transférés vers la solution par désorption dans la troisième étape.

L'adsorption et l'activation des molécules de l'oxygène qui agissent comme des pièges pour la photo-génération des électrons, en empêchant la recombinaison de paire électron-trou, détermine la production probable des radicaux d'hydroxyle (•OH).

Le mécanisme expérimental de la réaction peut être représenté dans l'arrangement suivant :





bc : bande de conductance ; bv : bande de valence ; ads : adsorbée

Sachant que:

La sélectivité en produit i à l'instant t est égale à :

$$(\text{Se}_i)_t = \frac{\text{Quantité (mol/L) de i formée}}{\text{Quantité (mol/L) du cyclohexène ayant réagi}} \cdot 100$$

Le rendement en produit i à l'instant t est égale à :

$$(\text{Re}_i)_t = \frac{\text{Quantité (mol/L) de i formée}}{\text{Quantité (mol/L) du cyclohexène introduite}} \cdot 100$$

Les résultats des sélectivités et des rendements en époxyde de cyclohexène sont résumés dans le tableau (5.3) suivant :

Tableau 5.3 : Résultats des rendements et des sélectivités en époxyde de cyclohexène

		Rendement en époxyde de cyclohexène (%)	Sélectivité en époxyde de cyclohexène (%)
Temps d'irradiation (h)	1	4,55	22,73
	2	13,97	35,02
	3	23,89	39,86
	4	29,35	41,91
	5	34,21	42,78
	6	38,56	43,39
	7	43,52	43,97
	8	44,53	44,90
	9	42,41	42,67
	10	40,18	40,39

En effet, le rendement ainsi que la sélectivité en époxyde de cyclohexène atteignent leurs valeurs maximales après 8 h d'irradiation.

La grande sélectivité et le meilleur rendement peuvent être expliqués comme suit :

La polarité de la surface des argiles a diminué par échange cationique (Na^+) avec Ti^{4+} entre les feuillets lors du pontage. Ceci peut donner une nature hydrophobe à la surface des argiles [134,135]. L'hydrocarbure apolaire (cyclohexène) va être mieux accessible à la surface du catalyseur, l'adsorption des produits polaires sur Ti-montm hydrophobe est inhibée par l'hydrocarbure apolaire et l'époxyde est donc désorbé vers la solution.

A partir du tableau 5.3, on peut voir que le rendement et la sélectivité de l'époxyde ont augmenté avec le temps dans les premières 8 h. Le rendement et la sélectivité de l'époxyde ont atteint un maximum de 44,53% et 44,90% respectivement après 8 h. Ensuite, ils ont diminué. Cette diminution est provenue du fait de l'ouverture catalytique du pont de l'époxyde pour former le cyclohexan-1,2-diol, ensuite, l'oxydation poursuit pour donner le cyclohex-2-en-1-ol, le cyclohex-2-en-1-one et autres composés (chlorocyclohexène et autres produits détectés mais non identifiés) prennent place avec la prolongation du temps de la réaction. D'après ces résultats, le temps optimum est 8 h.

5.2.5. Influence de la concentration du catalyseur sur la réaction d'époxydation photocatalytique du cyclohexène

La concentration du catalyseur a une grande influence sur le déroulement de la réaction photocatalytique comme le montre le tableau 4 dans l'appendice D.

Les chromatogrammes sont réunis en appendice C.

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration en époxyde de cyclohexène en fonction de la concentration du catalyseur (fig.5.10).

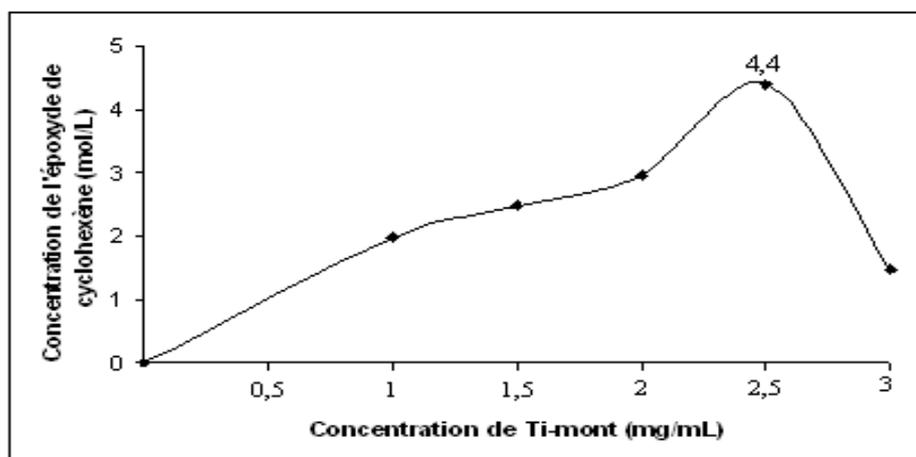


Figure 5.10 : Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction de la concentration de montm-Ti : 20 mL cyclohexène, O_2 (100 mL/mn), $\lambda \geq 340$ nm, 8 h.

La concentration de l'époxyde de cyclohexène augmente avec l'augmentation de la concentration de Ti-montm, jusqu'à une concentration de 2,5 mg/ml de cette dernière. Ensuite, elle diminue de 4,40 à 1,48 mol/L pour des concentrations de 2,5 et 3 mg/ml, respectivement, après 8 h de réaction.

Les valeurs de sélectivité et de rendement en époxyde de cyclohexène sont représentées dans le tableau (5.4) suivant :

Tableau 5.4 : Résultats des sélectivités et des rendements en époxyde de cyclohexène pour différentes concentrations de Ti-montm

		Rendement en époxyde de cyclohexène (%)	Sélectivité en époxyde de cyclohexène (%)
Concentration de Ti-montm (mg/ml)	1,0	19,94	35,05
	1,5	25,00	37,59
	2,0	29,96	39,57
	2,5	44,53	44,90
	3,0	14,98	33,94

Le rendement et la sélectivité en époxyde de cyclohexène pour une concentration de 3 mg/ml de Ti-montm sont inférieurs à ceux obtenus pour des concentrations de 1 ; 1,5 ; 2 et 2,5 mg/ml de Ti-montm. Les meilleurs rendement et sélectivité sont obtenus pour une concentration de 2,5 mg/ml de Ti-montm. Ceci peut être expliqué par un effet d'écran qui se produit quand la concentration en Ti-montm est très grande. Cet effet provoque une diminution de la vitesse de la réaction et par conséquent le rendement de la réaction à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé.

Ceci peut être résumé en termes de la disponibilité des sites actifs sur la surface de Ti-montm et la pénétration de la lumière dans la suspension. La disponibilité des sites actifs augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur dans la suspension, mais la pénétration de la lumière, et en conséquence, le volume photo-actif de la suspension se rétrécit.

D'ailleurs, la diminution du rendement et de la sélectivité de la réaction pour une concentration élevée du catalyseur peut être due à la désactivation des molécules actives par collision avec les molécules de l'état fondamental. Une agglomération et une

sédimentation des particules de Ti-montm ont eu lieu lorsqu'une concentration de 3 mg/ml de cette dernière est additionnée à la solution du cyclohexène, dans une condition pareille, une partie de la surface du catalyseur devient probablement invalide à l'absorption des photons et l'adsorption du cyclohexène, donc intervention d'une petite stimulation à la réaction catalytique.

On conclut que la quantité de Ti-montm ne doit être ni grande ni faible, il faut déterminer la quantité de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande, qui donne des meilleurs rendements et sélectivités. Pour notre cas, on choisit 2,5 mg/ml de Ti-montm comme concentration adéquate.

5.2.8. Influence de la nature du solvant sur la réaction d'époxydation photocatalytique du cyclohexène

La nature du solvant a une grande influence sur le déroulement d'une réaction photocatalytique comme le montre le tableau 5 dans l'appendice D.

Les chromatogrammes sont réunis en appendice C.

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration de l'époxyde de cyclohexène dans différents solvants (fig.5.11).

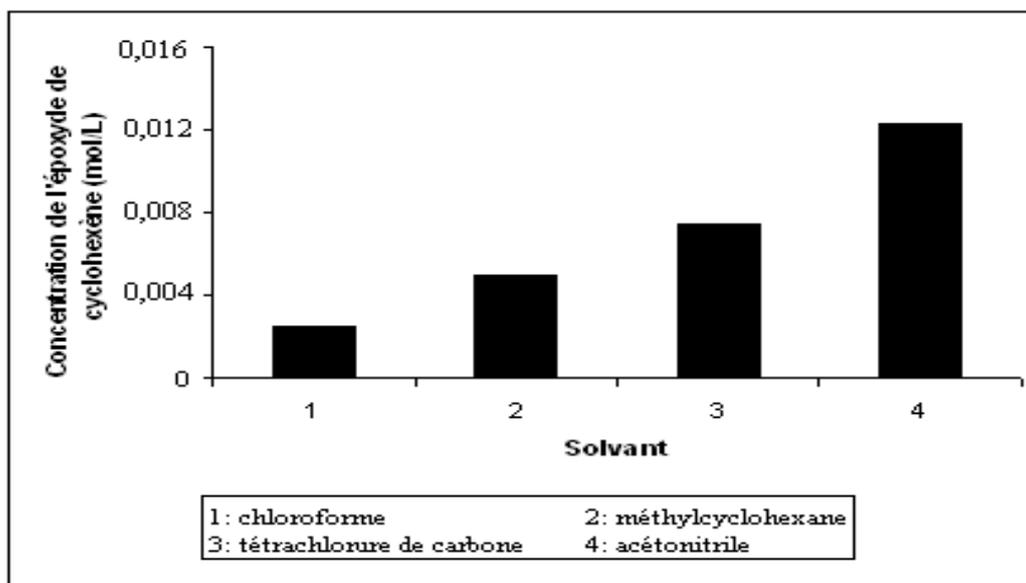


Figure 5.11 : Concentration de l'époxyde de cyclohexène dans différents solvants : 1 mL cyclohexène, 20 mL solvant, 50 mg Ti-mont, O₂ (100 mL/mn), $\lambda \geq 340$ nm, 8 h.

La meilleure concentration de l'époxyde de cyclohexène est obtenue avec l'acétonitrile comme solvant.

Les valeurs de sélectivité et de rendement en époxyde de cyclohexène sont représentées dans le tableau (5.5) suivant :

Tableau 5.5 : Résultats des sélectivités (Se) et des rendements (Re) en époxyde de cyclohexène dans différents solvants :

	Rendement en époxyde de cyclohexène (%)	Sélectivité en époxyde de cyclohexène (%)
Sans solvant	44,53	44,90
Chloroforme	5,00	24,70
méthylcyclohexane	10,00	28,72
Tétrachlorure de carbone	15,00	33,68
Acétonitrile	25,00	38,71

On remarque que les plus faibles valeurs de rendement et de sélectivité ont été obtenues dans le chloroforme et le méthylcyclohexane. Le chloroforme a fortement empêché l'époxydation de cyclohexène ; des quantités très faibles des produits d'époxydation de cyclohexène ont été observées. Nos données suggèrent que le chloroforme concurrence pour les sites d'oxydation et les sites de réduction, de ce fait, il empêche l'adsorption de l'oxygène et du cyclohexène sur la Ti-montmorillonite. Dans le méthylcyclohexane, les faibles valeurs de rendement et de sélectivité observées en époxyde de cyclohexène suggèrent que le méthylcyclohexane a été adsorbé préférentiellement aux dépens de cyclohexène et il a réduit donc le nombre de sites actifs disponibles pour l'oxydation du cyclohexène. La présence des quantités significatives de chlorocyclohexène obtenu dans le tétrachlorure de carbone (chromatogramme présenté dans l'appendice C) suggère que ce dernier ne concurrence pas le cyclohexène pour les sites d'oxydation, et que la dégradation du tétrachlorure de carbone est par réduction. On peut observer que le rendement et la sélectivité en époxyde de cyclohexène les plus élevés ont été obtenus avec l'acétonitrile, ceci suggère que l'acétonitrile ne concurrence pas le cyclohexène pour les sites d'oxydation. On note que toutes les valeurs des rendements et des sélectivités en époxyde de cyclohexène dans différents solvants sont inférieures à celles obtenues avec le cyclohexène pur (sans solvant).

5.2.9. Epoxydation photocatalytique de cyclohexène en présence de TiO_2 pur (TiO_2 Degussa P25)

La forme anatase du TiO_2 présente une activité photocatalytique plus importante que celle de la forme rutile. Cette performante activité est due à la forme anatase sous l'effet de l'activation lumineuse, ainsi que son efficacité importante en ce qui concerne la photo-adsorption et l'ionisation de l'oxygène en O_2^- . Les résultats de l'époxydation sont indiqués sur tableau 6 (appendice D) :

Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (1 et 10 h) sont réunis en appendice C.

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration en époxyde de cyclohexène en fonction du temps en présence de TiO_2 Degussa P25 (fig.5.12).

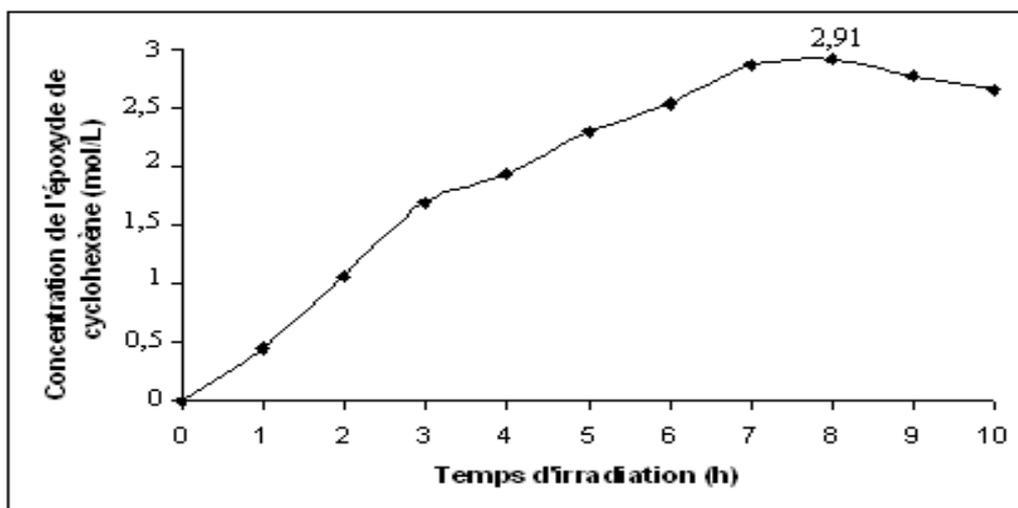


Figure 5.12 : Concentration de l'époxyde de cyclohexène en fonction du temps pour TiO_2 Degussa P25 : 20 mL cyclohexène, 15 mg TiO_2 , O_2 (100 mL/mn), $\lambda \geq 340$ nm, 10 h.

L'utilisation de l'oxyde de titane pur comme photocatalyseur pour l'époxydation du cyclohexène a permis d'obtenir un rendement et une sélectivité maximums en époxyde de cyclohexène après 8 h d'irradiation de 29,45 et 29,60 % respectivement.

L'étude comparative entre le rendement et la sélectivité obtenus en présence du TiO_2 pur avec ceux obtenus en présence du catalyseur préparé, nous montre que ce dernier présente réellement un bon rendement et une meilleure sélectivité photocatalytique en époxyde de cyclohexène par époxydation du cyclohexène.

Les valeurs de sélectivité et de rendement en époxyde de cyclohexène sont représentées dans le tableau (5.6) suivant :

Tableau 5.6 : Résultats de sélectivité et de rendement en époxyde de cyclohexène en présence de TiO₂ Degussa P25

		Rendement en époxyde de cyclohexène (%)	Sélectivité en époxyde de cyclohexène (%)
Temps d'irradiation (h)	1	4,55	18,00
	2	10,83	23,99
	3	17,21	26,90
	4	19,63	27,79
	5	23,18	28,48
	6	25,71	28,76
	7	28,95	29,15
	8	29,45	29,60
	9	28,14	28,22
	10	26,92	26,98

Ce résultat indique que le pontage de la bentonite par le TiO₂ est une méthode importante pour la préparation d'un photocatalyseur efficace pour les réactions en phase liquide.

Cette différence entre les deux types du photocatalyseur, peut être due à la différence entre la surface spécifique caractérisant chaque catalyseur et qui est égale à 50 m²/g pour TiO₂ pur et 254 m²/g pour Ti-montm.

Le catalyseur qui a la surface spécifique la plus grande, est celui qui adsorbe beaucoup et rapidement le composé organique.

D'autre part, la différence entre le rendement et la sélectivité photocatalytique des deux types de catalyseur est due à la différence entre la nature de leur surface active (polaire ou apolaire). En effet, la nature de la surface de TiO₂ pur est hydrophile, cette propriété provient des groupes d'hydroxyle situés sur sa surface. L'époxyde de cyclohexène (polaire) obtenus à partir de la réaction d'époxydation du cyclohexène reste adsorbé à la surface hydrophile du TiO₂ pur et va subir donc une oxydation complète (minéralisation) en CO₂.

5.3. Epoxydation de cyclooctène, oct-1-ène et hex-1-ène

L'activité photo-catalytique du catalyseur préparé (Ti-montmorillonite) a été étudiée dans l'époxydation du cyclooctène, oct-1-ène et hex-1-ène dans les mêmes

conditions utilisées pour le cyclohexène. Les résultats sont donnés dans les tableaux 7, 8 et 9 (appendice D)

Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (1 et 10 h) sont réunis en appendice C.

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration en époxyde de différents alcènes en fonction du temps (fig.5.13).

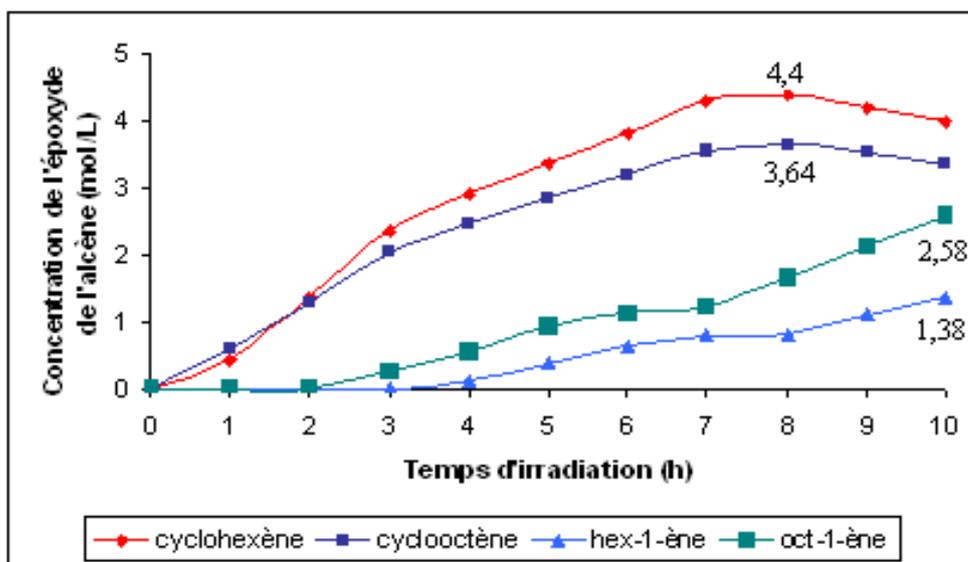


Figure 5.13 : Concentrations des époxydes des alcènes en fonction du temps : 20 mL alcène, 50 mg Ti-mont, O₂ (100 mL/mn), $\lambda \geq 340$ nm, 10 h.

Les valeurs de rendement et de sélectivité en époxyde de cyclooctène sont représentées dans le tableau (5.7) suivant :

Tableau 5.7 : Résultats de rendement et de sélectivité en époxyde de cyclooctène

		Rendement en époxyde de cyclooctène (%)	Sélectivité en époxyde de cyclooctène (%)
Temps d'irradiation (h)	1	7,54	25,44
	2	16,51	38,02
	3	26,53	42,50
	4	32,25	44,68
	5	36,93	45,15
	6	41,61	46,24
	7	46,16	46,28
	8	47,33	47,33
	9	45,77	45,77
	10	43,30	43,30

Les valeurs de rendement et de sélectivité en époxyde d'oct-1-ène sont représentées dans le tableau (5.8) suivant :

Tableau 5.8 : Résultats de rendement et de sélectivité en époxyde d'oct-1-ène

		Rendement en époxyde d'oct-1-ène (%)	Sélectivité en époxyde d'oct-1-ène (%)
Temps d'irradiation (h)	1	0,00	0,00
	2	0,00	0,00
	3	0,00	0,00
	4	2,04	10,65
	5	5,96	21,71
	6	10,03	28,07
	7	12,22	30,47
	8	12,96	30,92
	9	17,24	34,37
	10	21,63	36,70

Les valeurs de rendement et de sélectivité en époxyde de hex-1-ène sont représentées dans le tableau (5.9) suivant :

Tableau 5.9 : Résultats de rendement et de sélectivité en époxyde de hex-1-ène

		Rendement en époxyde de hex-1-ène (%)	Sélectivité en époxyde de hex-1-ène (%)
Temps d'irradiation (h)	1	0,00	0,00
	2	0,00	0,00
	3	3,12	16,89
	4	6,99	26,54
	5	11,48	32,51
	6	14,23	34,76
	7	15,35	35,55
	8	20,72	38,42
	9	26,59	40,49
	10	32,21	41,88

L'analyse des résultats indique que la structure d'oléfine affecte l'activité de catalyseur. Comme vu dans les tableaux (5.3, 5.7, 5.8, 5.9) l'ordre des réactivités croissantes basées sur les rendements est comme suit : cyclooctène > cyclohexène > hex-1-ène > oct-1-ène. Pour expliquer cette tendance, deux paramètres déterminant les effets électroniques et stériques devraient être pris en compte. On s'attend à ce que la densité électronique la plus élevée de la double liaison montre plus de réactivité d'époxydation. Par conséquent, le cyclooctène et le cyclohexène avec les doubles liaisons à partir des carbones secondaires devraient montrer plus d'activités en comparaison avec hex-1-ène et oct-1-ène qui contiennent les doubles liaisons entre les carbones secondaires et primaires. D'autre part, le cyclooctène est plus réactif que le cyclohexène, ceci est dû à la présence de plus de donneur d'électron (CH_2) relié à la double liaison. On remarque que oct-1-ène est époxydé plus lentement que hex-1-ène, ceci peut être dû au grand groupe hexylique relié à la double liaison qui le gêne stériquement dans l'approche aux sites actifs du catalyseur en comparaison avec hex-1-ène dont sa double liaison est lié à un groupe butylique plus petit.

CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif principal la préparation et l'application des argiles pontées par le titane dans l'époxydation photocatalytique des alcènes et principalement du cyclohexène. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quand à l'influence de différents paramètres à savoir : la concentration du photocatalyseur et la nature du solvant, sur la sélectivité et le rendement de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Au cours de ce travail, qui a été structuré en deux grandes parties, plusieurs résultats intéressants ont été obtenus :

Dans une première partie, on a synthétisé à partir d'une bentonite de Maghnia, une montmorillonite pontée à l'oxyde de titane en utilisant le tétraisopropoxyde de titane pour la préparation du polymère cationique.

Dans la deuxième partie, on a utilisé la montmorillonite pontée au titane comme catalyseur pour la photo-époxydation du cyclohexène et d'autre alcènes.

Les résultats de diffraction aux rayons X montrent qu'une augmentation assez importante de la distance basale est obtenue, atteignant 22 Å lors de l'intercalation de la montmorillonite sodique par la solution polymérique du titane.

L'analyse texturale par la BET nous a permis de confirmer réellement l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux par rapport à l'argile naturelle, provoquée grâce à l'intercalation de gros piliers métalliques.

Les résultats des tests photocatalytiques obtenus montrent que le catalyseur préparé présente une performance photocatalytique supérieure à celle de TiO_2 pur. En effet, avec la montmorillonite pontée au titane, nous a permis d'obtenir une sélectivité et un rendement maximum en époxyde de cyclohexène de 44,90 % et 44,53 %, respectivement, ont été obtenus après une durée de 8 h.

Dans l'étude de l'influence de la concentration du catalyseur, on a conclut qu'il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de la réaction est la plus grande et obtenir donc des meilleurs rendements.

Dans l'étude de l'influence de la nature du solvant, on a trouvé que l'époxydation de cyclohexène sans solvant a présenté des meilleurs résultats en comparaison avec ceux obtenus avec solvant.

On a étudié l'activité catalytique de notre catalyseur en variant la nature de l'alcène de départ et donc la structure de la matière à époxyder. Trois molécules ont été étudiées : le cyclooctène, l'oct-1-ène et le hex-1-ène. L'ordre des réactivités croissantes basées sur les rendements est comme suit : cyclooctène > cyclohexène > hex-1-ène > oct-1-ène. Ceci peut être dû aux effets électroniques et stériques. La densité électronique la plus élevée de la double liaison montre plus de réactivité d'époxydation. Par conséquent, le cyclooctène et le cyclohexène devraient montrer plus d'activités en comparaison avec hex-1-ène et oct-1-ène. Oct-1-ène est époxydé plus lentement que hex-1-ène, ceci peut être dû au groupe hexylique de grande taille relié à la double liaison d'oct-1-ène qui le gêne stériquement dans l'approche aux sites actifs du catalyseur en comparaison avec hex-1-ène dont sa double liaison est lié à un groupe butylique plus petit.

Cette étude nous permet de conclure que la photocatalyse est une technique efficace, elle permet d'obtenir des produits de haute valeur, mais il reste à étudier :

- Les meilleures conditions opératoires (photo-réacteur, source lumineuse) qui rendront cette méthode économiquement applicable au niveau industriel.
- Durée de vie du photocatalyseur.
- Influence du pH sur la préparation de la solution pontante.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES, DES ABREVIATIONS ET DES FORMULES
CHIMIQUES

A, B	: Réactifs de la réaction
A*	: Molécule excitée du réactif par des quanta de la lumière
Å	: Angström
A _m	: L'aire d'une molécule du gaz adsorbé (N ₂ = 16,2 Å)
AgNO ₃	: Nitrate d'argent
Al	: Aluminium
Al ₂ O ₃ /Ti-PILC	: Argile ponté par le titane et dopée par l'alumine
AlPcS	: Phtalocyaninesulfonate d'aluminium
Al-PILC	: Argile ponté par l'aluminium
AP ₀	: Catalyseur hydrophile
AP ₁₀ , AP ₂₀	: Catalyseurs hydrophobes
BDDT	: Classification des isothermes d'adsorption (Brunauer, Deming, Deming et Teller)
BET	: Brunauer - Emmett et Teller
BJH	: Barret-Joyner et Halenda
°C	: Degré Celsius
Ca	: Calcium
CEC	: Capacité d'Echange Cationique
C ₆ H ₁₀	: Cyclohexène
C ₆ H ₁₂	: hex-1-ène
C ₈ H ₁₄	: Cyclooctène
C ₈ H ₁₆	: oct-1-ène
CH ₂ Cl ₂	: Dichlorométhane
CH ₃ CN	: Acétonitrile
CH ₃ COOH	: Acide acétique
CO ₂	: Dioxyde de carbone
CPG	: Chromatographie en Phase Gazeuse

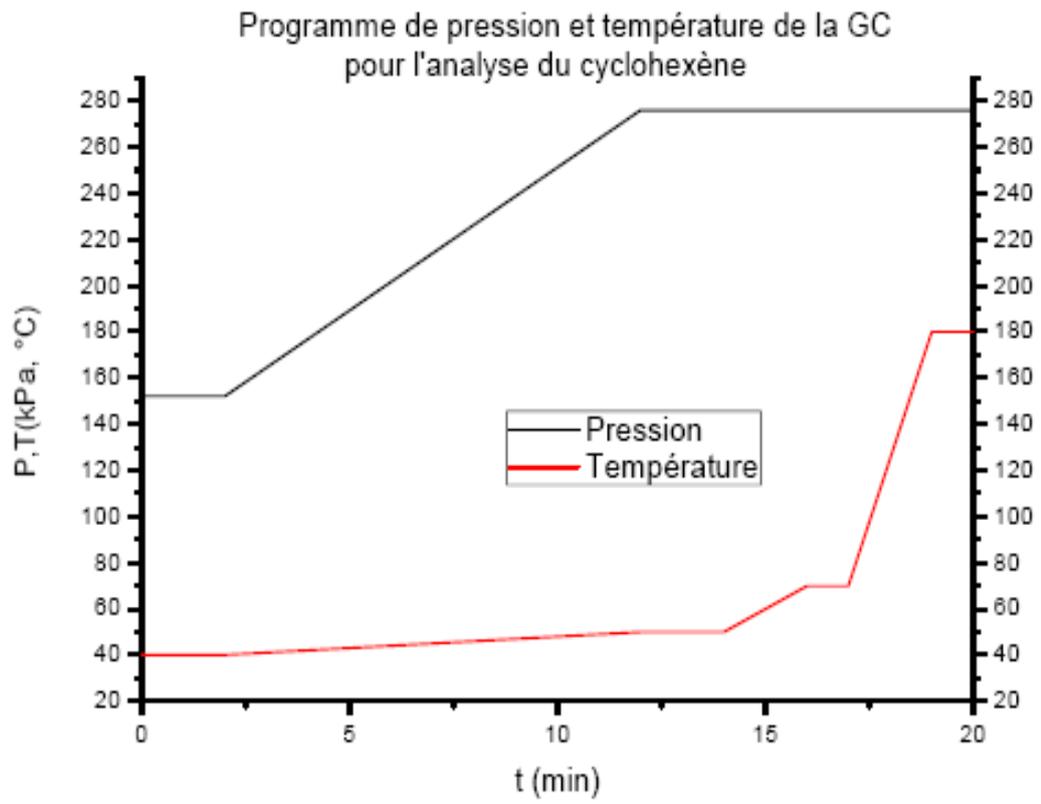
CS (NH ₂) ₂	: Thio-urée
DMF	: Diméthylformamide
DRX	: Diffraction des rayons X
Fe	: Fer
FID	: Détecteur à ionisation de flamme
H ₂	: Hydrogène
He	: Hélium
HCl	: Acide chlorhydrique
HDTMAB	: Bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium
Hg /Xe	: Mercure/Xénon
H-K	: Horvath-Kawazoe
H ₂ O ₂	: Peroxyde d'hydrogène (l'eau oxygénée)
HPA	: Hétéropolyanions
I	: Intensité du flux lumineux
I _s	: Nombre de photons absorbés par unité de temps
IR	: Infrarouge
IRCELyon	: Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
K	: Kelvin
KBr	: Bromure de potassium
kPa	: Kilopascal
K ₂ PtCl ₆	: Hexachloroplatinate de potassium
L	: Litre
M	: Molarité (mol/L)
MC	: Montmorillonite
MCHA	: Montmorillonite à piliers TiO ₂ utilisant l'acide acétique comme un milieu d'hydrolyse
MCHCL	: Montmorillonite à piliers TiO ₂ utilisant l'acide chlorhydrique comme un milieu d'hydrolyse
MR ₄	: Métal entouré de quatre radicaux identiques
N	: Nombre d'Avogadro
N ₂	: Azote
Na	: Sodium
NaCl	: Chlorure de sodium
Na-montm	: Montmorillonite sodique

NaOH	: hydroxyde de sodium
NST–MMT	: TiO ₂ -montmorillonite dopée par N et S
O ₂	: Oxygène
·OH	: Radical d'hydroxyle
P ₁ , P ₂	: Produits de la réaction
P	: Pression de gaz adsorbé
P ₀	: Pression de gaz liquéfié
P _{O2}	: Pression en oxygène (atm)
PC	: Photocatalyseur
PC*	: La forme du catalyseur induit par des quanta de la lumière
PC'	: La forme du catalyseur après l'interaction chimique de son forme excitée avec le réactif initial A
PdPcS	: Phtalocyaninesulfonate de palladium
Pt	: platine
Pt-MCHA	: Montmorillonite à piliers TiO ₂ utilisant l'acide acétique comme un milieu d'hydrolyse et dopé par le platine
Re	: Rendement (%)
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
S _{BET}	: Surface spécifique (m ² /g) déterminée par la méthode BET
S*	: La forme du photosensibilisateur induit par des quanta de la lumière
Se	: Sélectivité (%)
Si	: Silicium
STiM-PILC	: Argiles sulfatées pontées par le titane
TAO	: Techniques d'oxydation avancées
TBHP	: Peroxyde de tertio-butyle
THF	: Tétrahydrofuranne
TiCl ₄	: Tétrachlorure de titane
Ti-montm	: Montmorillonite pontée par le titane
TiM-PILC	: Argiles non sulfatées pontées par le titane
Ti-MCM-41	: Titane greffé sur des matériaux silicates (MCM-41)
TiNp ₄	: Tétraneptunium de titane
TiO ₂ Degussa P25	: Dioxyde de titane pur (commercial)
Ti(OCH ₃) ₄	: Méthoxyde de titane
Ti(OC ₃ H ₇) ₄	: Tétraisopropoxyde de titane

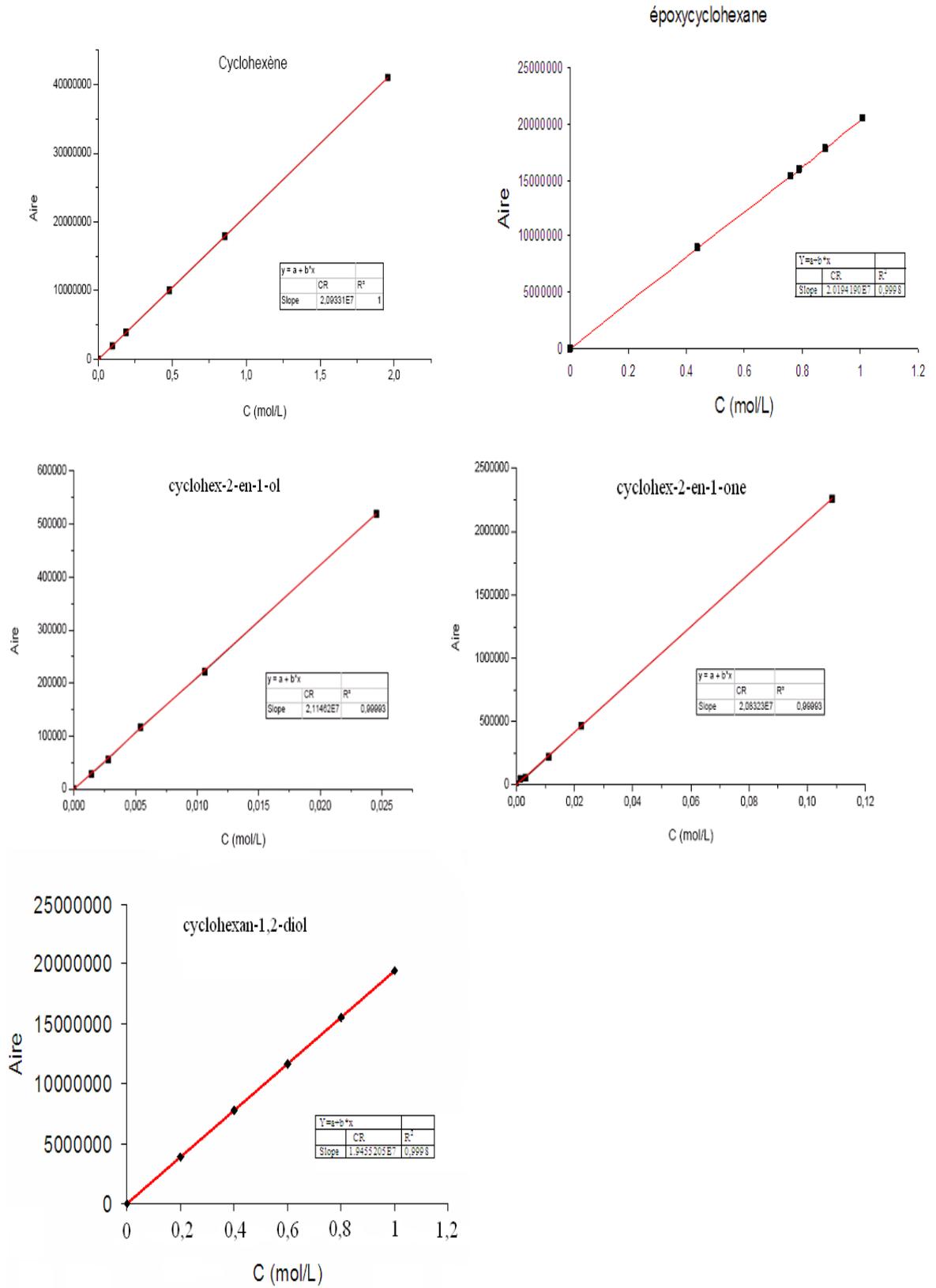
Ti-PILC	: Argile ponté par le titane
Ti Sol HAc	: Sol d'hydrate de titane préparé dans CH ₃ COOH
Ti Sol HAc-Pt	: Sol d'hydrate de titane préparé dans CH ₃ COOH et dopé avec Pt
Ti Sol HCl	: Sol d'hydrate de titane préparé dans HCl
TS-1	: Titanosilicalite
UV	: Ultraviolet
V	: Volume du gaz adsorbé
V _m	: Volume de gaz adsorbé pour la formation d'une monocouche sur la surface du solide
V _{mes}	: Volume mésoporeux (cm ³ /g)
V _{mic}	: Volume microporeux (cm ³ /g)
V ₀	: Volume molaire (22,4 L / mol)
V-TiM-PILC	: Catalyseurs à base de vanadium supporté sur des argiles non sulfatées
V/Ti-PILC	: Argile pontée par le titane et dopée par le vanadium
W	: Watt
ZnPcS	: Phtalocyaninesulfonate de zinc
Zr-PILC	: Argile ponté par le zirconium
Ca-mmt	: Montmorillonite calcique
cm	: Centimètre
d	: Distance inter-réticulaire
dm	: Décimètre
e ⁻	: Electron (site de réduction) généré pendant l'irradiation des particules catalytiques par UV
g	: Gramme
h	: Heure
h ⁺	: Trou (site d'oxydation) généré pendant l'irradiation des particules catalytiques par UV
hν	: Quanta de la lumière
mCPBA	: Acide méta-chloroperbenzoïque
min	: Minute
mg	: Milligramme
ml	: Millilitre
mm	: Millimètre
nm	: Nanomètre
pH _{pzc}	: pH pour le point de charge nulle

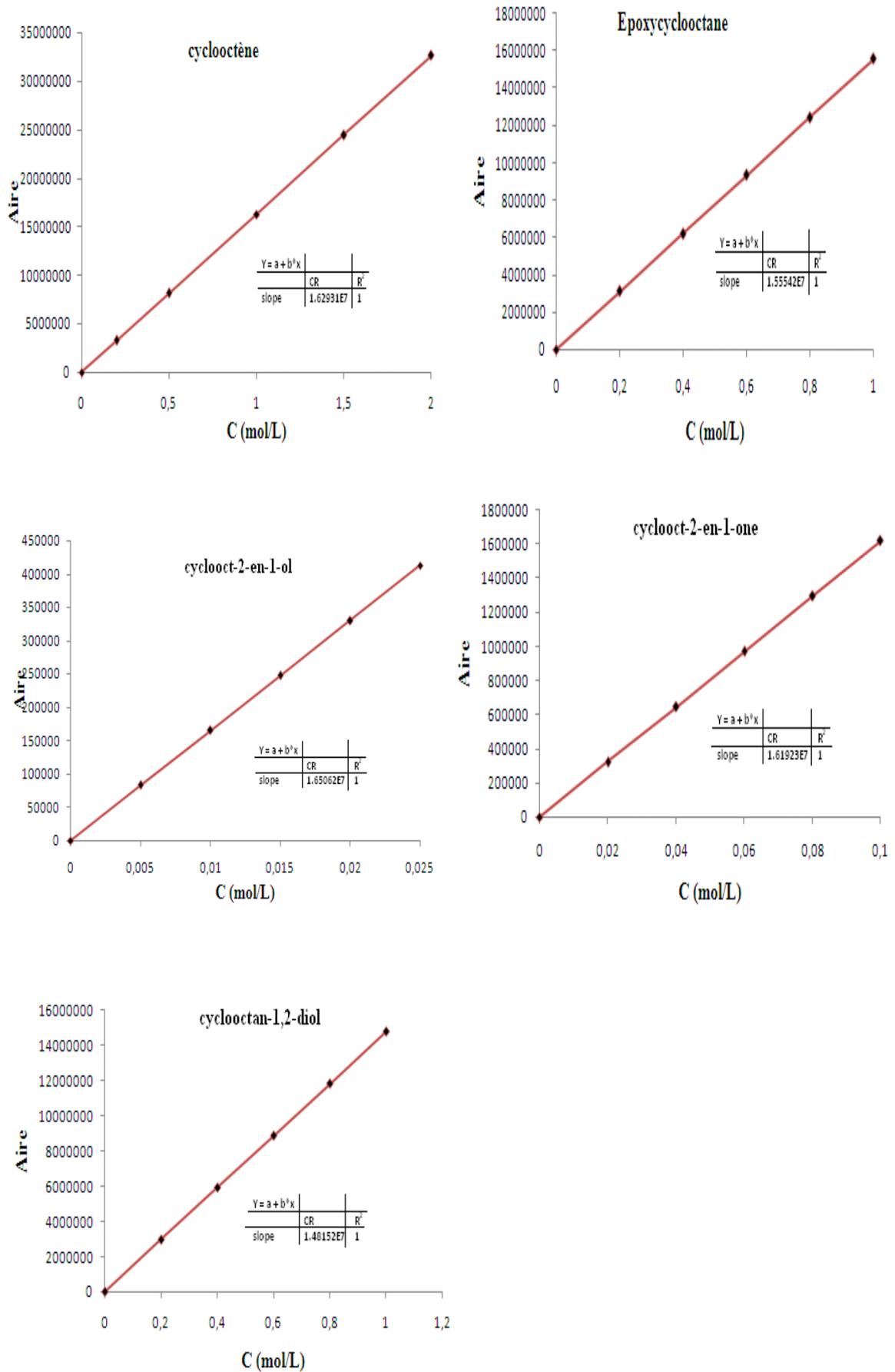
r_s	: Nombre de moles réagissant par unité de temps
r	: Ordre de la réaction
s	: Seconde
\emptyset	: Rendement quantique
ΔG°	: Energie de Gibbs (enthalpie libre) (kJ / mol)
θ	: Angle de diffraction exprimé en degré
λ	: Longueur d'onde de rayonnement (Å)
μm	: Micromètre

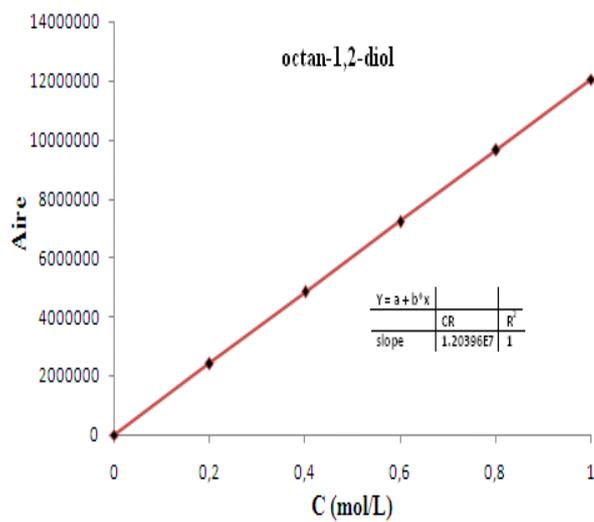
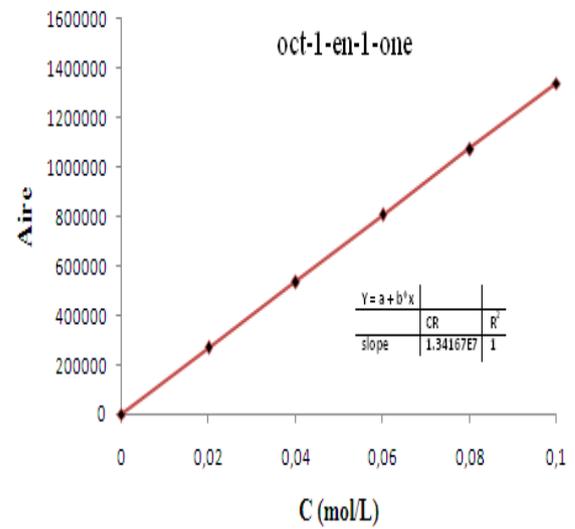
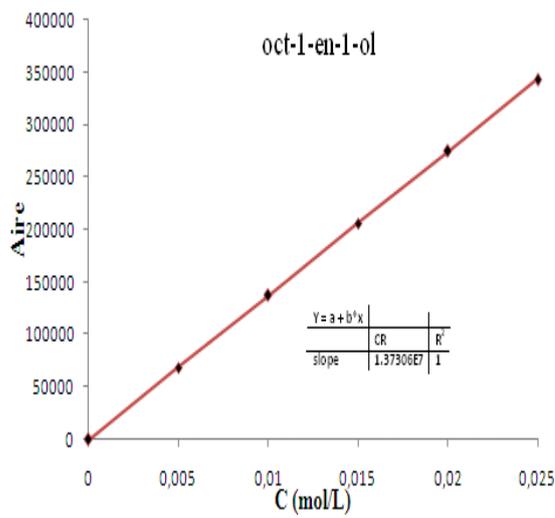
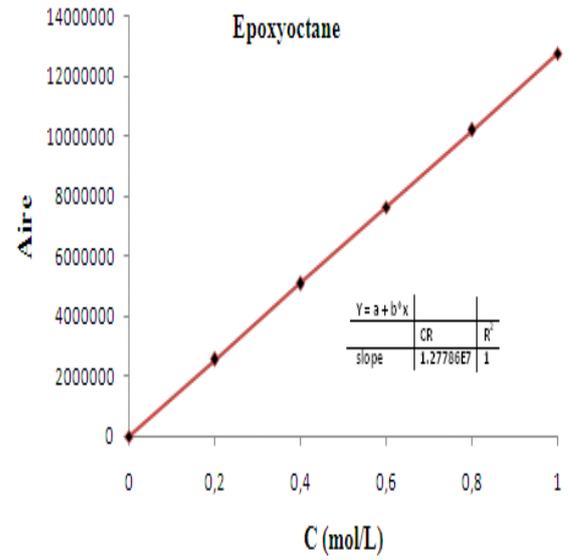
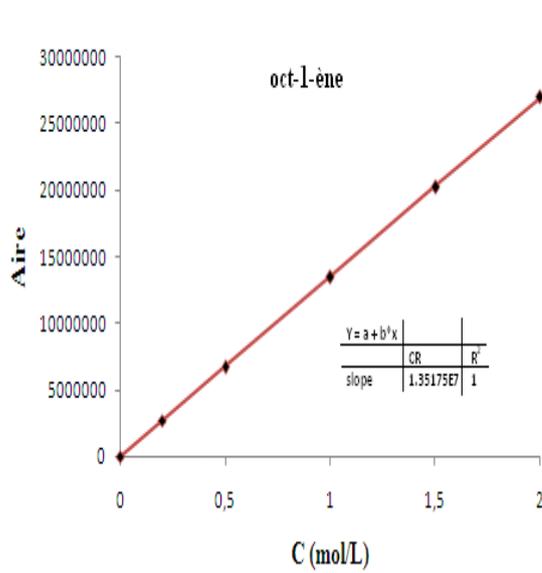
APPENDICE B

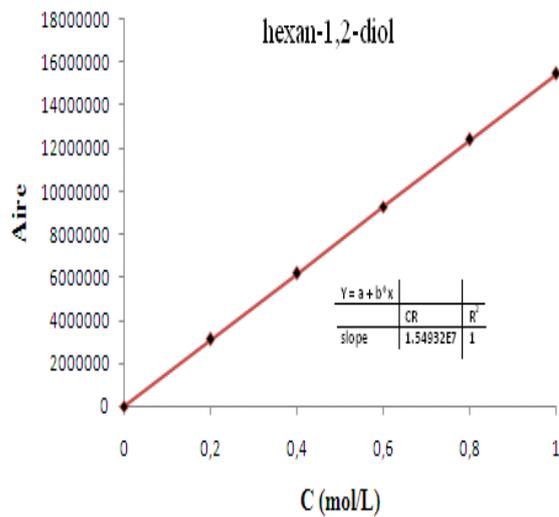
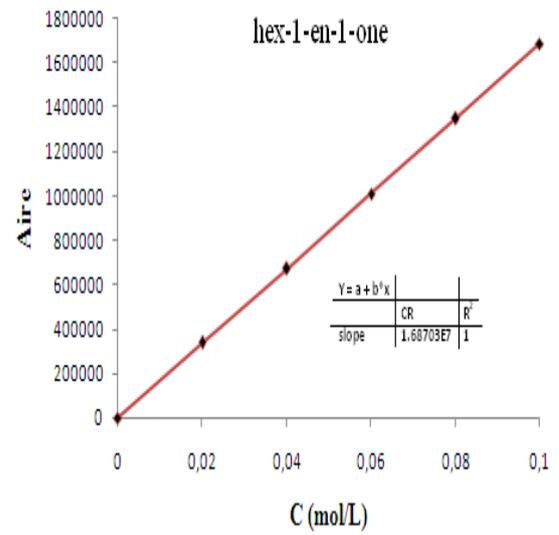
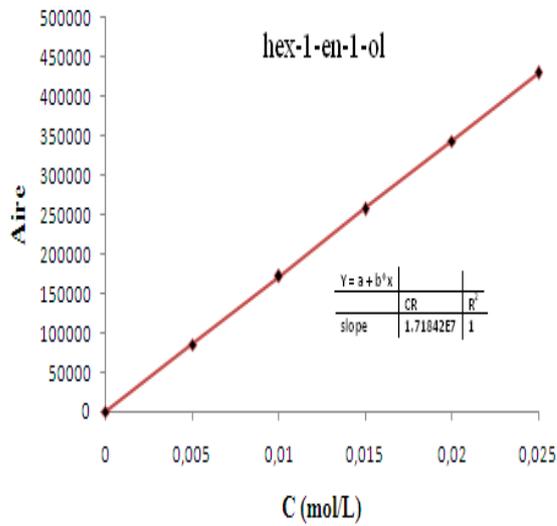
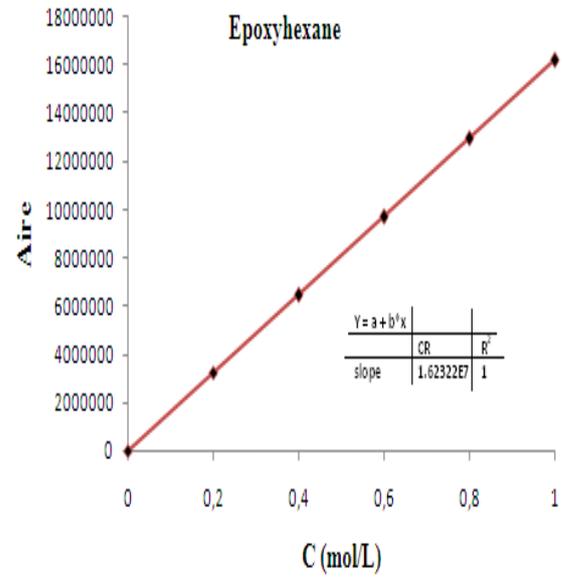
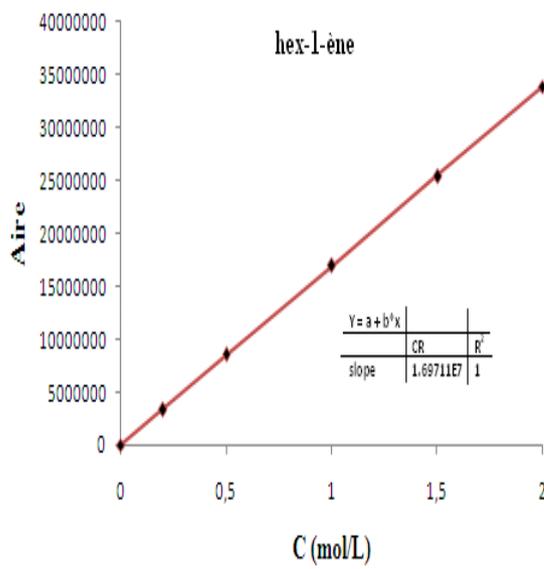


Courbes d'étalonnages GC/FID



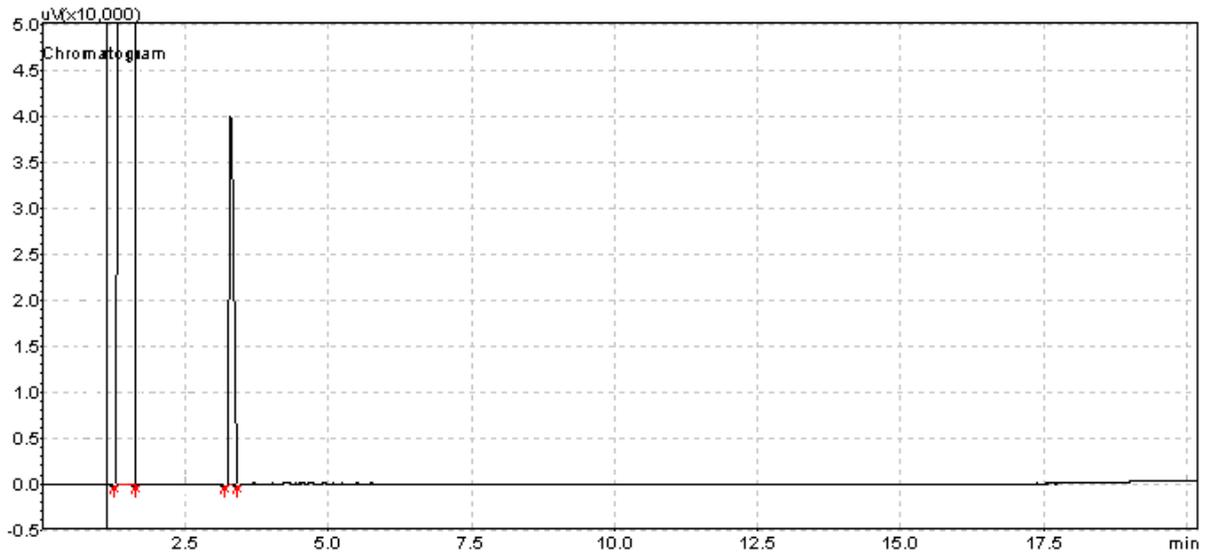






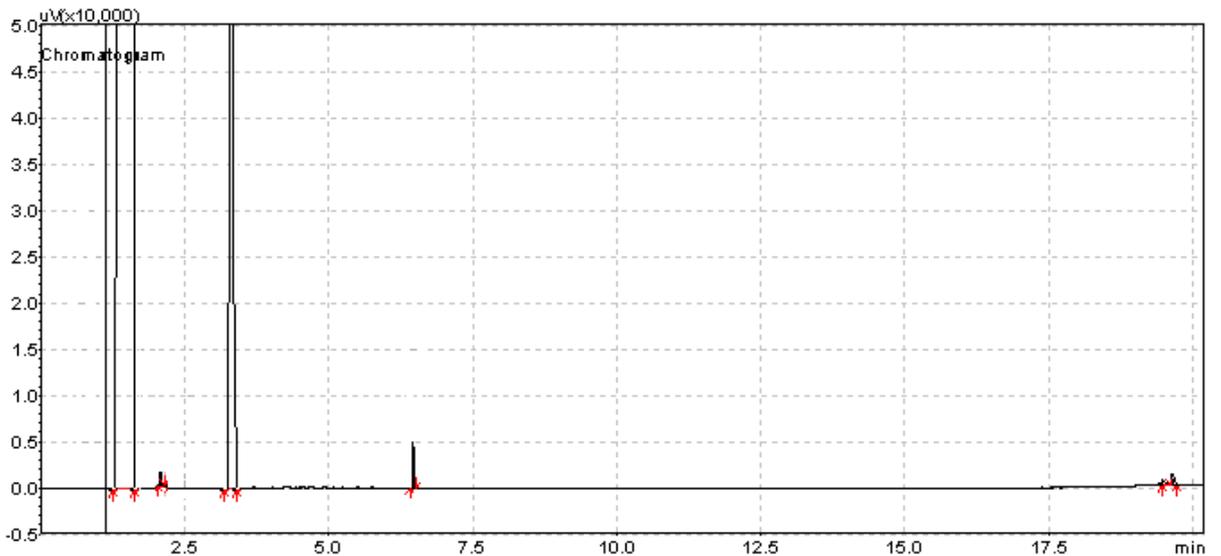
APPENDICE C

**Chromatogrammes de test de photolyse
(1 h)**



Peak#	Ret. Time	Area	Height	
1	1.644	98434221.4	16761407.8	acétonitrile
2	2.640	20681902.8	8380703.9	cyclohexène

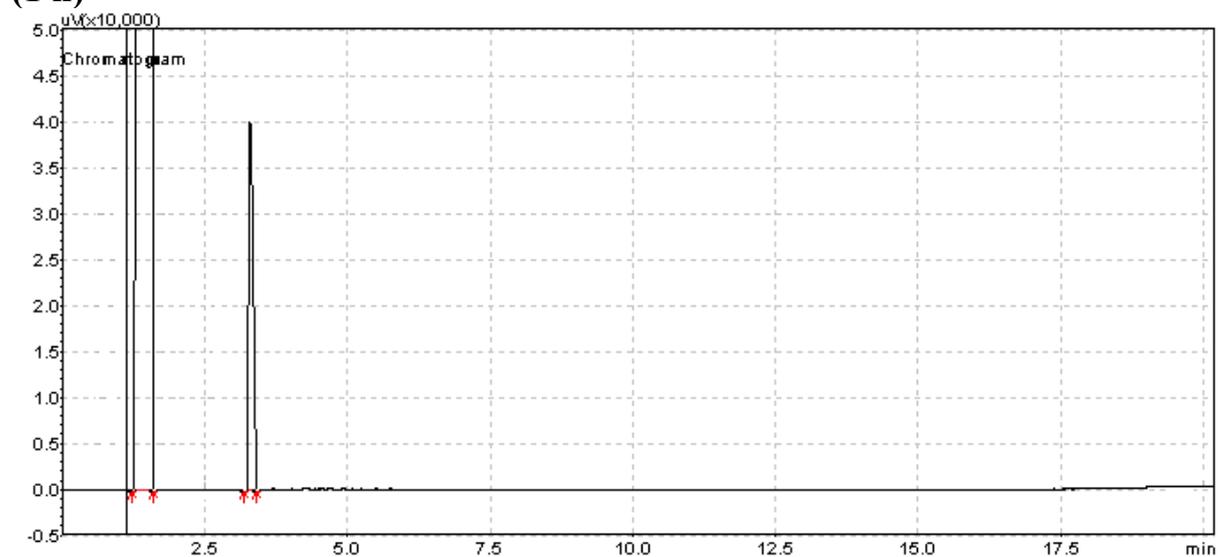
(10 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.644	98070521.2	16699476.8	acétonitrile
2	2.418	30291.3	65534.7	
3	2.640	20556304.2	8349738.4	cyclohexène
4	6.670	60582.61	96604.2	époxy cyclohexane
5	19.557	12116.5	31710.3	
6	19.897	20194.2	63420.7	

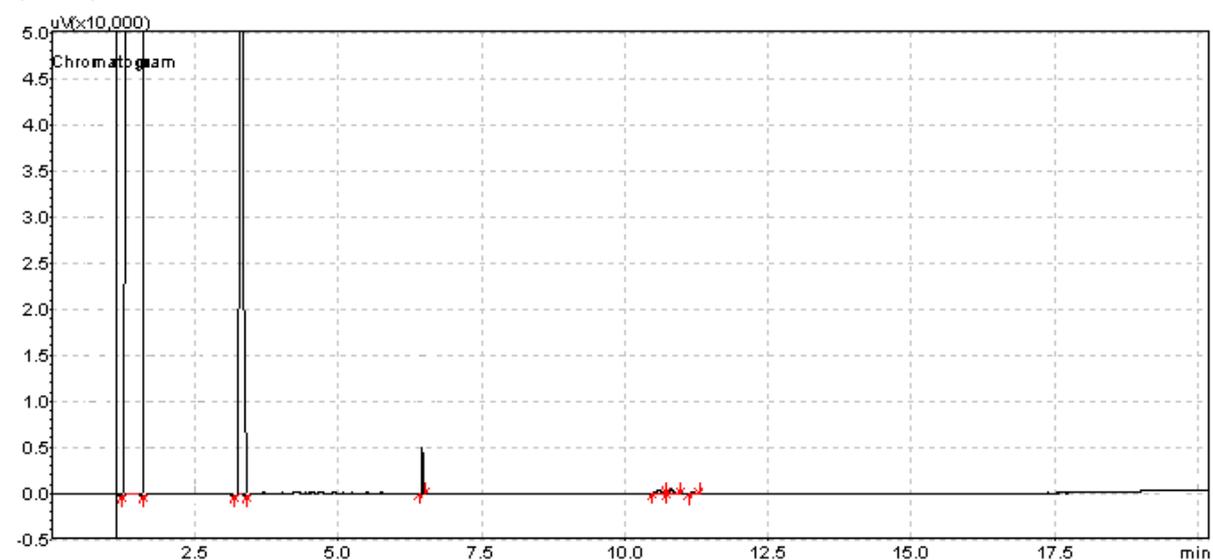
Chromatogrammes de test de catalyse

(1 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.644	98434221.4	16761407.8	acétonitrile
2	2.640	20681902.8	8380703.9	cyclohexène

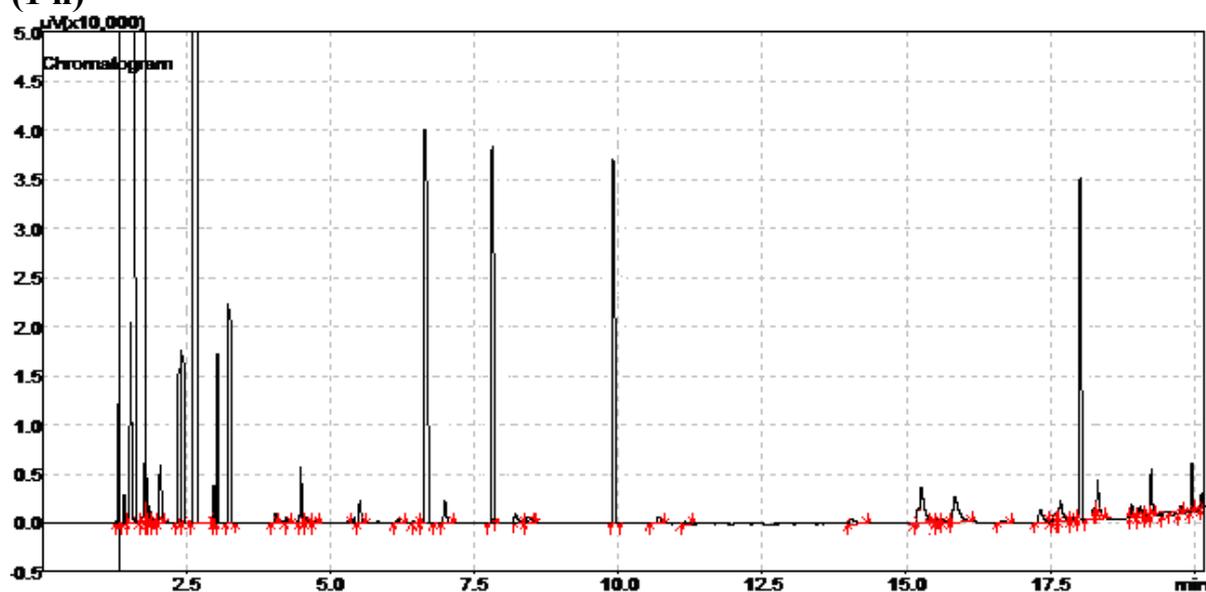
(10 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.644	98070521.2	16699476.8	acétonitrile
2	2.640	20577237.3	8349738.4	cyclohexène
3	6.670	40388.4	131069.5	époxy cyclohexane
4	10.778	5048.5	13106.9	
5	10.983	5609.5	14563.3	
6	11.369	2804.7	7281.6	

Chromatogrammes des essais de photo-époxydation du cyclohexène (9,88 mol/L) en présence de la bentonite pontée

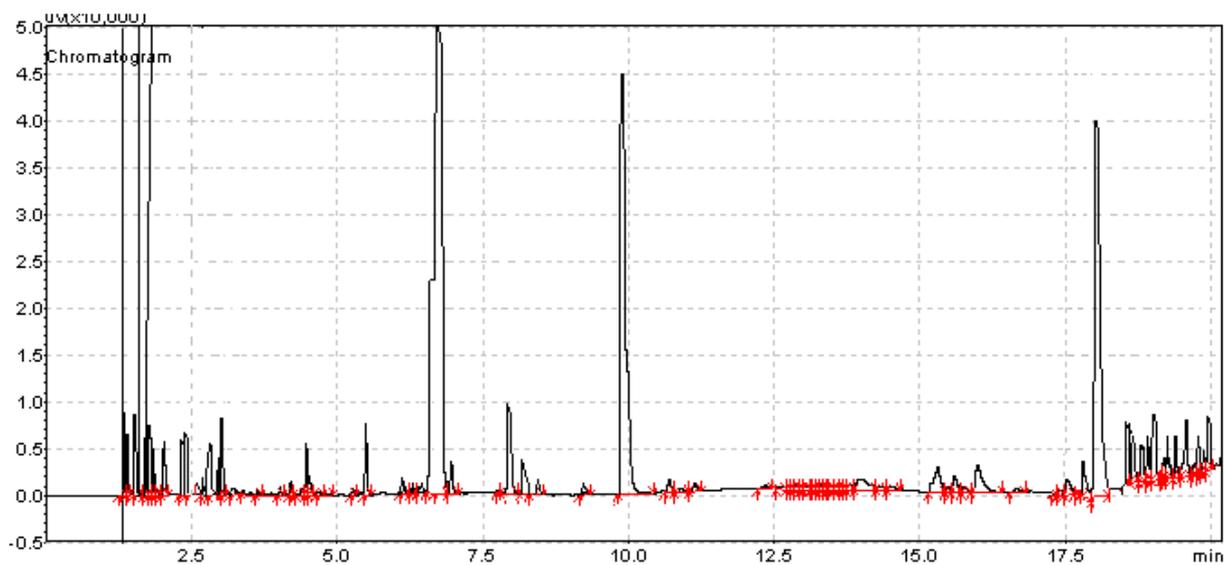
(1 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.315	272621.5	41051.8	
2	1.397	68155.8	10263.0	
3	1.516	465728.5	70130.1	
4	1.644	96627374.7	16543533.6	acétonitrile
5	1.749	147670.2	22236.4	
6	1.787	102233.0	15394.4	
7	1.851	45437.2	6842.0	
8	1.906	34077.9	5131.5	
9	2.034	124951.6	18815.4	
10	2.353	352136.2	53025.2	
11	2.450	397572.8	59867.1	
12	2.640	16537149.0	8271766.8	cyclohexène
13	2.970	79514.4	11973.4	
14	3.028	386214.1	58156.7	
15	3.249	511165.1	76972.0	
16	4.034	34077.9	5131.5	
17	4.228	17038.9	2565.7	
18	4.478	124951.6	18815.4	

19	4.565	17038.3	2565.9	
20	4.739	17036.3	2564.1	
21	5.281	17039.2	2566.8	
22	5.505	56795.8	8552.4	
23	6.160	17038.8	2565.1	
24	6.432	1018.9	324.5	
25	6.670	908738.5	136839.2	époxy cyclohexane
26	6.760	45437.2	6842.0	
27	7.890	845848.0	129997.2	cyclohex-2-en-1-ol
28	8.203	29314.1	5131.5	
29	8.398	28398.1	3421.0	
30	9.976	729130.5	126576.3	cyclohex-2-en-1-one
31	10.705	18932.0	3421.0	
32	11.156	1314.6	272.4	
33	14.027	19334.9	3421.0	
34	15.263	129819.8	11973.4	
35	15.429	2816.3	554.9	
36	15.640	2030.0	439.6	
37	15.842	113592.3	8552.4	
38	16.679	28398.1	1710.5	
39	17.330	56796.1	5131.5	
40	17.577	69903.0	8552.4	
41	17.677	3407.1	490.3	
42	18.160	544745.7	119734.3	cyclohexan-1,2-diol
43	18.653	102233.0	15394.4	
44	18.810	46469.5	5131.5	
45	18.924	46469.3	5131.3	
46	19.067	124951.6	18815.4	
47	19.172	1067.7	348.1	
48	19.257	1105.2	471.3	
49	19.768	124949.1	18813.6	
50	19.963	147670.2	22236.4	
51	20.134	59068.1	8894.6	

(10 h)



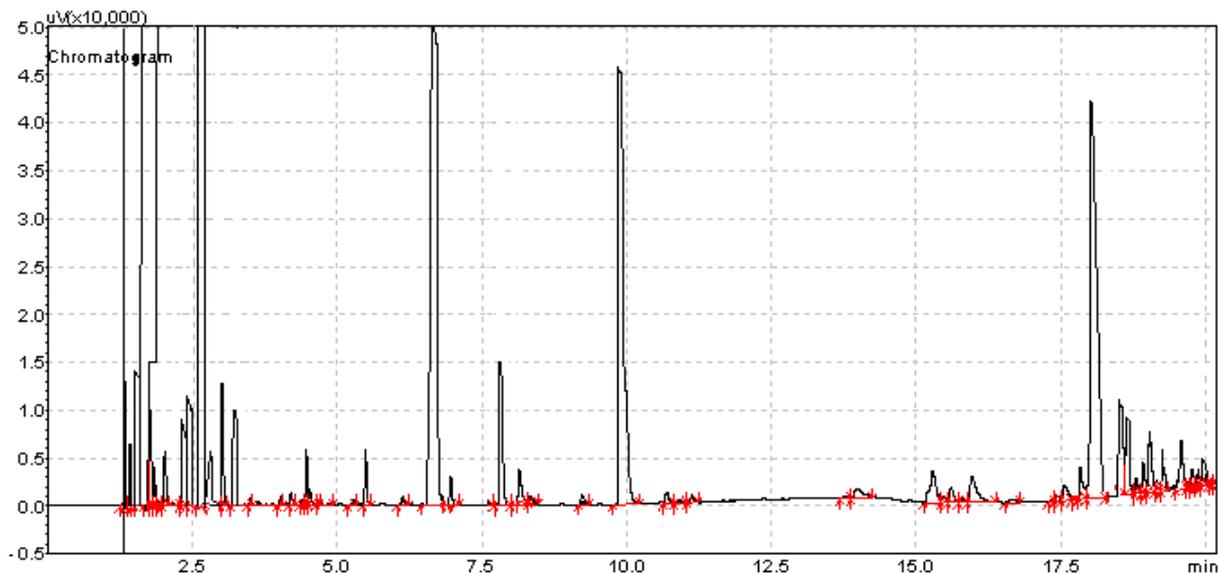
Peak#	Ret. Time	Area	Height	
1	1.317	728826.7	217300.6	
2	1.400	668091.1	156939.3	
3	1.525	688336.5	205228.4	
4	1.644	97372962.8	16620000.8	acétonitrile
5	1.750	296929.4	144867.1	
6	1.788	395905.8	193156.1	
7	1.851	308349.7	120722.6	
8	1.917	267236.4	60361.3	
9	2.033	334045.5	132794.8	
10	2.351	296929.4	144867.1	
11	2.443	346417.6	169011.6	
12	2.640	104665.5	24144.5	cyclohexène
13	2.966	156998.5	36216.8	
14	3.023	471593.7	132794.8	
15	3.244	685954.6	193156.1	
16	3.500	160341.9	60361.3	
17	3.644	53447.3	20120.4	
18	4.030	53445.4	20120.5	
19	4.206	53447.8	20122.2	
20	4.398	58792.6	22134.4	
21	4.473	320683.7	132794.8	
22	4.525	53446.5	20120.6	
23	4.739	2070.0	600.1	
24	5.278	53446.1	20120.2	
25	5.499	421952.3	181083.8	
26	6.132	106892.2	40240.4	
27	6.341	53446.1	30954.1	
28	6.391	58261.5	30954.2	
29	6.670	8017093.4	1207225.7	époxy cyclohexane
30	6.760	389694.0	72433.5	
31	7.890	909286.6	241445.1	cyclohex-2-en-1-ol

32	8.151	454643.3	84505.8	
33	8.343	181857.3	42252.9	
34	9.242	181855.1	42250.5	
35	9.978	5062248.9	1086503.1	cyclohex-2-en-1-one
36	10.702	181859.0	42251.4	
37	10.909	90929.5	14083.8	
38	11.140	151549.2	35209.5	
39	12.353	89756.2	14064.7	
40	12.640	3487.9	388.7	
41	12.750	1603.9	396.0	
42	12.820	1402.1	391.8	
43	12.870	2060.8	455.6	
44	12.974	1370.2	389.4	
45	13.027	2681.7	434.8	
46	13.123	1007.5	418.5	
47	13.180	1937.7	474.4	
48	13.245	1450.1	422.0	
49	13.314	1510.4	491.5	
50	13.361	1374.6	462.6	
51	13.408	1021.5	425.2	
52	13.487	2385.9	468.6	
53	13.595	1982.5	379.2	
54	13.642	1240.3	379.9	
55	13.716	1438.1	415.2	
56	13.790	4219.2	568.9	
57	14.013	363718.0	42253.8	
58	14.368	72743.6	20120.8	
59	14.539	72743.8	20120.8	
60	15.308	472833.4	84507.6	
61	15.482	52537.0	16901.5	
62	15.605	110327.7	35493.1	
63	15.767	52537.2	16901.5	
64	15.996	275819.2	53239.6	
65	16.682	52536.4	16900.7	
66	17.368	6538.7	128.3	
67	17.474	52537.5	16901.2	
68	17.568	105075.0	33802.4	
69	17.756	136597.5	67604.8	
70	18.150	4474697.1	965780.6	cyclohexan-1,2-diol
71	18.650	341468.7	166597.1	
72	18.819	341466.2	166595.6	
73	18.918	401155.9	60361.3	
74	18.993	401141.3	60359.1	
75	19.060	346417.6	169011.6	
76	19.160	192554.8	48289.0	
77	19.205	250321.2	96578.0	
78	19.258	208601.0	96578.0	
79	19.398	312901.5	144867.0	
80	19.580	78225.4	28973.4	
81	19.716	208601.0	96578.0	

82	19.789	99333.8	64385.3
83	19.985	417202.0	144867.0

Chromatogrammes des essais de l'influence de la concentration du catalyseur sur la sélectivité et le rendement de la réaction

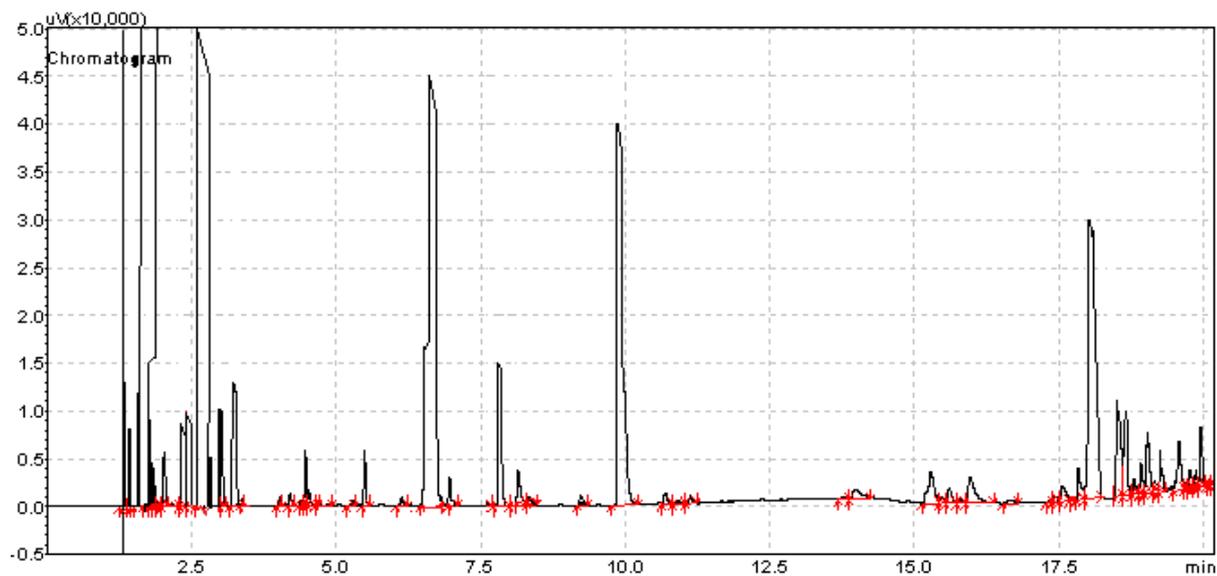
a) Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène 9,88 mol/L (1 g/L de Ti-montm)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.316	442028.4	155753.4	
2	1.399	221014.2	77876.7	
3	1.523	476030.5	167734.4	
4	1.644	98752959.1	16908683.4	acétonitrile
5	1.750	340021.8	119810.3	
6	1.788	170010.7	59905.1	
7	1.851	68004.4	23962.1	
8	1.903	1287.7	530.9	
9	2.033	159828.6	65895.7	
10	2.348	261537.6	107829.3	
11	2.441	319656.9	131791.3	
12	2.640	8917500.6	1136025.0	cyclohexène
13	2.966	159828.6	65895.7	
14	3.023	363246.7	149762.9	
15	3.244	315597.3	119810.3	
16	3.500	1053.9	776.2	
17	4.029	34715.7	9413.7	
18	4.209	34721.6	9415.3	
19	4.398	1029.6	491.7	
20	4.473	173578.6	65895.7	
21	4.530	2028.7	1922.6	
22	4.670	1861.6	587.8	

23	5.281	34715.2	8237.0	
24	5.500	173576.1	65895.7	
25	6.398	47338.9	17971.5	
26	6.670	3978255.4	599051.5	époxy cyclohexane
27	6.760	94677.8	35943.1	
28	7.890	634386.0	179715.4	cyclohex-2-en-1-ol
29	8.153	211462.0	47924.1	
30	8.347	105731.0	11981.0	
31	9.245	105729.1	11981.0	
32	9.978	3208174.2	539146.3	cyclohex-2-en-1-one
33	10.698	105734.0	11981.0	
34	10.926	35244.7	3993.7	
35	11.138	52867.0	5990.5	
36	13.777	63438.6	1996.8	
37	14.005	317193.0	5990.5	
38	15.295	420135.0	47924.1	
39	15.481	90626.6	6846.3	
40	15.611	211462.0	11981.0	
41	15.775	70487.3	3993.7	
42	15.970	415714.5	35943.1	
43	16.681	144179.08	8985.8	
44	17.366	1276.6	1166.9	
45	17.446	199891.5	11981.0	
46	17.571	249837.2	17971.5	
47	17.749	381253.1	47924.1	
48	18.160	2373535.0	509193.8	cyclohexan-1,2-diol
49	18.657	587989.2	119810.3	
50	18.803	448987.9	134786.6	
51	18.921	91498.0	22464.4	
52	18.993	182996.0	44928.8	
53	19.044	274494.0	67393.2	
54	19.161	24954.0	6739.3	
55	19.259	74862.0	33696.5	
56	19.389	82348.2	37066.1	
57	19.582	25876.1	9266.5	
58	19.689	23523.7	9265.7	
59	19.990	47047.4	18531.4	
60	20.137	1330.8	1590.3	

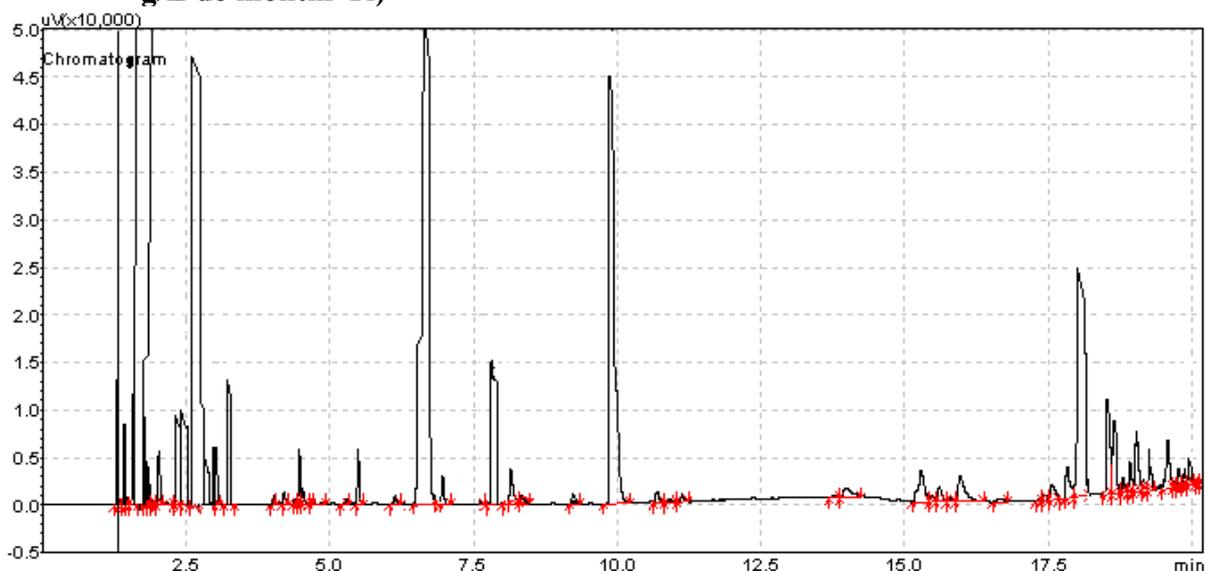
b) Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène 9,88 mol/L (1,5 g/L de montm-Ti)



Peak#	Ret. Time	Area	Height	
1	1.316	623495.6	216983.0	
2	1.399	415663.7	144655.3	
3	1.523	575534.4	200292.0	
4	1.644	99180301.4	16947450.0	acétonitrile
5	1.750	517972.9	180260.0	
6	1.788	215825.4	75109.5	
7	1.851	191844.8	66764.0	
8	1.903	95922.4	33382.0	
9	2.033	263786.6	91800.5	
10	2.348	517981.0	180262.8	
11	2.441	575534.4	200292.0	
12	2.640	6928856.1	834550.1	cyclohexène
13	2.966	249398.2	83455.0	
14	3.023	498796.4	166910.0	
15	3.244	149638.9	50073.0	
16	3.500	648431.3	216983.0	
17	4.029	91443.1	30599.2	
18	4.209	91445.4	30600.2	
19	4.398	1035.9	498.4	
20	4.473	274336.3	91800.5	
21	4.530	3273.8	1935.5	
22	4.670	1938.9	590.1	
23	5.281	78380.9	18360.1	
24	5.500	274333.1	91800.5	
25	6.398	78382.6	18361.1	
26	6.670	4987964.9	751095.1	époxy cyclohexane
27	6.760	109733.2	55080.3	
28	7.890	930432.8	300438.0	cyclohex-2-en-1-ol
29	8.153	310144.3	93886.9	
30	8.347	103381.3	31295.6	

31	9.245	103383.1	31295.6	
32	9.978	3458161.8	675985.6	cyclohex-2-en-1-one
33	10.698	103385.9	31295.6	
34	10.926	34462.0	10431.9	
35	11.138	68924.0	20863.8	
36	13.777	34460.0	10431.9	
37	14.005	206771.8	16691.0	
38	15.295	310157.7	58418.5	
39	15.481	31015.8	11683.7	
40	15.611	62031.6	23367.4	
41	15.775	31013.7	11683.7	
42	15.970	238582.8	41727.5	
43	16.681	59645.7	10431.9	
44	17.366	6677.6	1167.9	
45	17.446	79527.6	13909.2	
46	17.571	159055.2	27818.4	
47	17.749	206771.8	55636.8	
48	18.160	2684818.3	525766.6	cyclohexan-1,2-diol
49	18.657	620090.9	184018.3	
50	18.803	571204.6	175255.5	
51	18.921	111867.4	29209.2	
52	18.993	190174.6	58418.4	
53	19.044	299525.4	92009.1	
54	19.161	59905.1	18401.8	
55	19.259	149762.7	76674.2	
56	19.389	179715.2	92009.0	
57	19.582	35943.0	18401.8	
58	19.689	35942.1	18400.6	
59	19.990	138242.5	92008.1	
60	20.137	1644.0	1591.1	

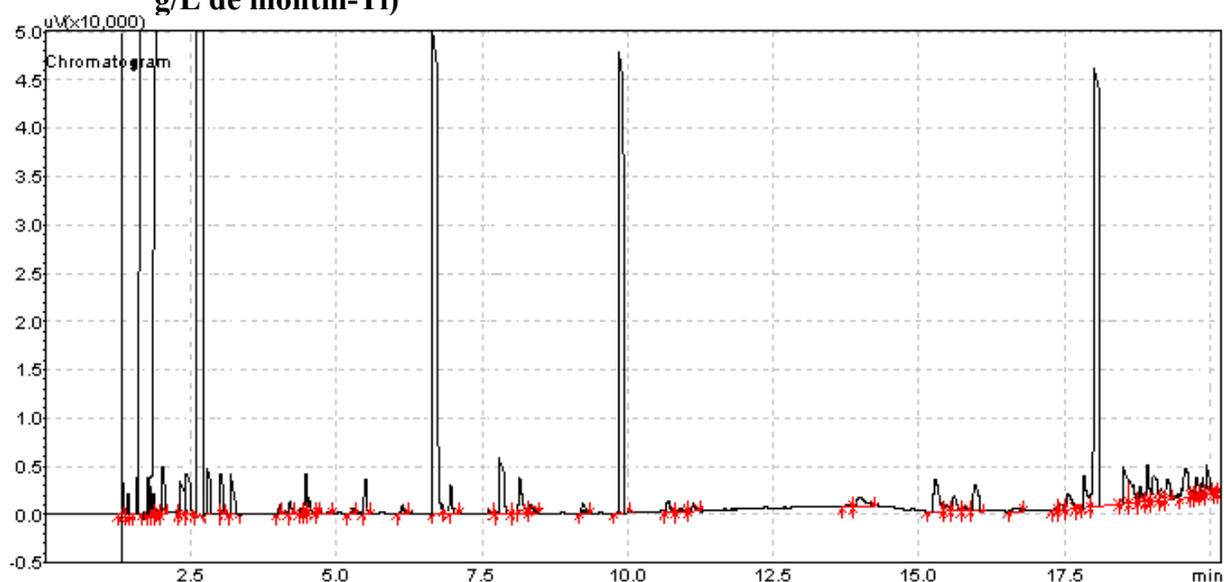
c) Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène 9,88 mol/L (2 g/L de montm-Ti)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.316	747185.0	234025.4	
2	1.399	498123.3	153016.6	
3	1.523	687066.7	216023.4	
4	1.644	98434221.4	16761407.8	acétonitrile
5	1.750	517282.0	162017.6	
6	1.788	287517.1	81827.1	
7	1.851	261379.2	74388.3	
8	1.903	130689.6	37194.1	
9	2.033	373592.5	99010.7	
10	2.348	517285.7	162017.6	
11	2.441	574760.7	180019.2	
12	2.640	5023944.0	846091.8	cyclohexène
13	2.966	442839.9	90009.8	
14	3.023	531407.9	108011.8	
15	3.244	354271.9	54005.9	
16	3.500	762815.8	237626.0	
17	4.029	88568.0	19802.2	
18	4.209	88569.6	19803.7	
19	4.398	1140.5	509.7	
20	4.473	309993.6	79214.8	
21	4.530	4578.5	938.5	
22	4.670	59046.4	9901.8	
23	5.281	59047.6	9902.9	
24	5.500	309990.2	79213.8	
25	6.398	59048.4	9903.1	
26	6.670	5977480.2	900097.7	époxy cyclohexane
27	6.760	118096.8	20796.5	
28	7.890	1416795.4	270029.3	cyclohex-2-en-1-ol
29	8.153	354198.8	77151.2	
30	8.347	141679.5	25717.1	
31	9.245	141682.0	25717.1	

32	9.978	3895640.1	810087.9	cyclohex-2-en-1-one
33	10.698	141684.4	25718.4	
34	10.926	47228.1	8572.8	
35	11.138	141680.4	25716.7	
36	13.777	47227.8	8571.8	
37	14.005	188911.2	25715.4	
38	15.295	377822.4	77146.2	
39	15.481	141679.4	25715.8	
40	15.611	283358.8	51431.6	
41	15.775	141678.4	25714.4	
42	15.970	415604.6	84860.8	
43	16.681	103901.1	16972.2	
44	17.366	4484.8	1168.4	
45	17.446	103902.6	33944.4	
46	17.571	207805.2	67888.8	
47	17.749	353268.8	135777.6	
48	18.160	2996101.6	450048.8	cyclohexan-1,2-diol
49	18.657	506375.7	214308.9	
50	18.803	506250.5	164853.0	
51	18.921	151318.3	27475.5	
52	18.993	226977.4	54951.0	
53	19.044	467443.5	82426.5	
54	19.161	151315.7	27473.5	
55	19.259	283721.7	68688.7	
56	19.389	368838.2	68689.8	
57	19.582	147535.3	27475.9	
58	19.689	147533.9	27475.9	
59	19.990	295067.8	54951.8	
60	20.137	2078.3	1594.5	

d) Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène 9,88 mol/L (3 g/L de montm-Ti)

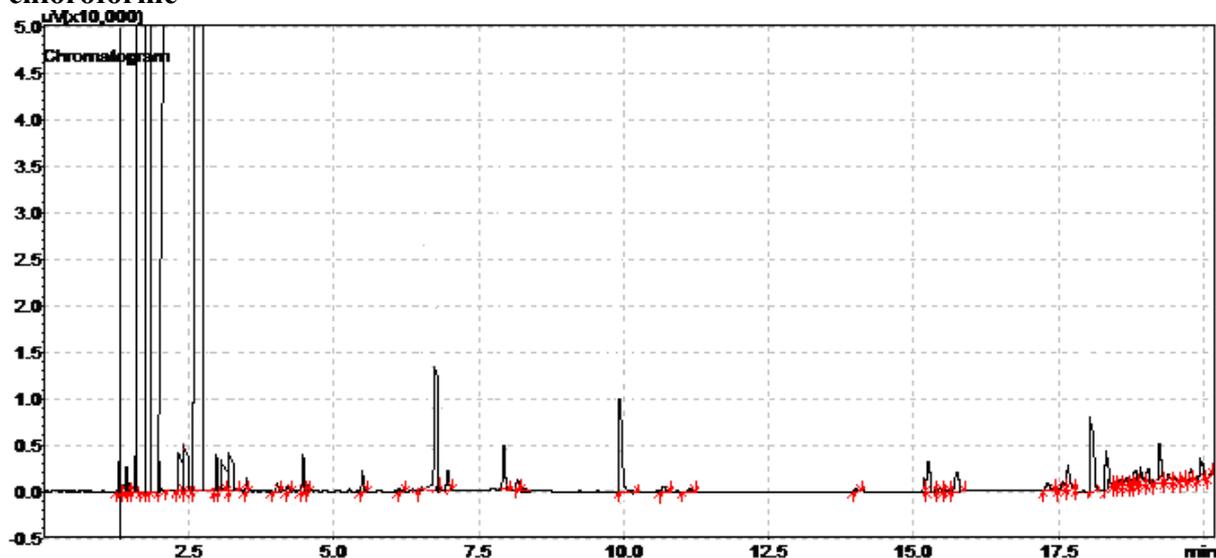


Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.316	83471.8	29703.2	
2	1.399	53118.6	18902.1	
3	1.523	101178.0	36003.9	
4	1.644	98456092.0	16808392.4	acétonitrile
5	1.750	101179.1	36003.9	
6	1.788	75884.2	27002.9	
7	1.851	53125.3	18902.1	
8	2.033	126488.5	45004.9	
9	2.348	93601.4	33303.6	
10	2.441	108780.0	38704.2	
11	2.640	11555071.2	1472032.4	cyclohexène
12	2.966	126489.7	45004.9	
13	3.023	108777.3	38704.2	
14	3.500	108778.4	38704.2	
15	4.029	45504.1	10801.2	
16	4.209	45505.7	10802.0	
17	4.398	1021.7	486.5	
18	4.473	108776.3	38704.2	
19	4.530	1732.8	1919.8	
20	4.670	12334.2	3600.4	
21	5.281	24668.4	7200.8	
22	5.500	100911.1	35103.8	
23	6.398	24669.4	7200.9	
24	6.670	2988740.1	450048.9	époxy cyclohexane
25	6.760	49338.8	21602.7	
26	7.890	317193.0	54005.9	cyclohex-2-en-1-ol
27	8.153	211462.0	36003.9	
28	8.347	105731.0	12001.3	
29	9.245	105732.7	12001.3	
30	9.978	2833179.2	427546.4	cyclohex-2-en-1-one
31	10.698	105733.6	12001.4	

32	10.926	35244.5	4000.5	
33	11.138	42293.4	8001.0	
34	13.777	35243.4	4000.5	
35	14.005	105730.2	12001.5	
36	15.295	158595.3	25203.1	
37	15.481	42292.1	7999.5	
38	15.611	84584.2	15999.0	
39	15.775	42291.8	7998.3	
40	15.970	144177.5	22911.9	
41	16.681	36044.4	3818.6	
42	17.366	1198.0	1165.6	
43	17.446	36050.1	3819.2	
44	17.571	72100.2	7638.4	
45	17.749	93730.3	15276.8	
46	18.160	2217893.4	414045.0	cyclohexan-1,2-diol
47	18.657	112476.4	15277.2	
48	18.803	56238.2	7638.6	
49	18.921	28119.1	7635.5	
50	18.993	56235.1	15277.2	
51	19.044	56234.1	10184.8	
52	19.161	18744.7	3394.9	
53	19.259	37489.4	6789.8	
54	19.389	56238.0	10185.8	
55	19.582	22495.2	5092.9	
56	19.689	22492.2	5092.8	
57	19.990	28119.0	10185.1	
58	20.137	1117.9	1589.2	

Chromatogrammes des essais de l'influence de la nature du solvant sur la sélectivité et le rendement de la réaction

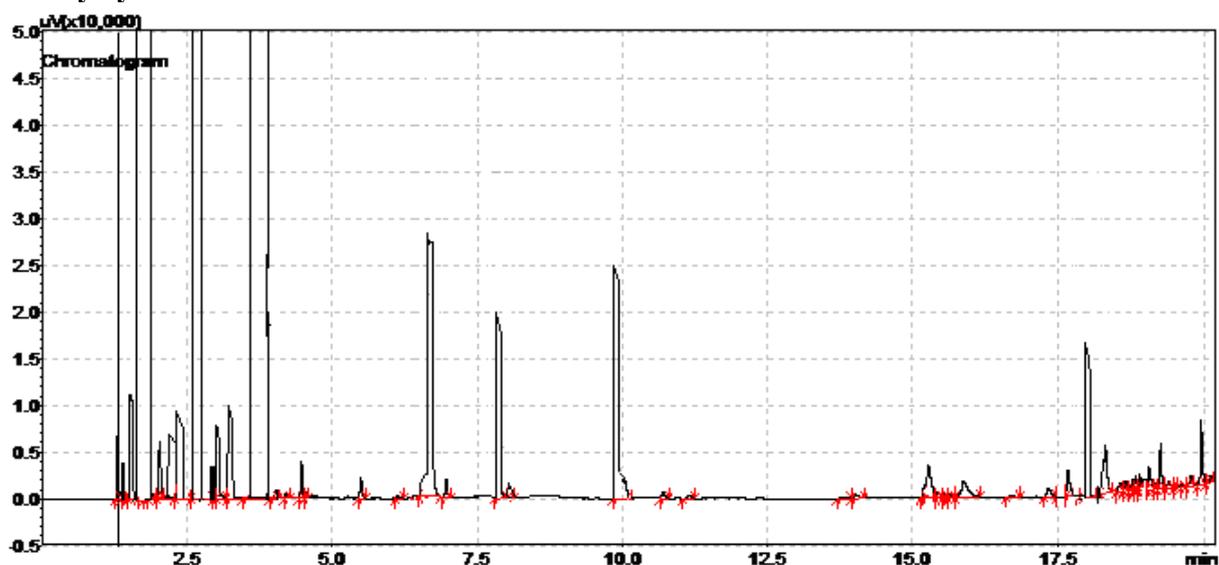
a) Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène en présence de chloroforme



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.315	2488.8	3722.5	
2	1.397	2405.8	3598.4	
3	1.523	3235.4	4839.2	
4	1.644	98841219.7	16852326.3	acétonitrile
5	1.760	111452982.0	100652943.0	chloroforme
6	2.156	2489.8	3722.5	chlorocyclohexène
7	2.353	3268.7	4839.2	
8	2.451	3343.0	6204.1	
9	2.640	82476.4	119650.7	cyclohexène
10	2.967	3254.0	4839.2	
11	3.024	3255.8	4342.9	
12	3.245	3265.4	4963.6	
13	3.499	733.0	1654.5	
14	4.030	610.8	827.2	
15	4.212	600.1	737.2	
16	4.474	3237.0	4963.3	
17	5.500	1618.5	2481.6	
18	6.140	240.0	398.9	
19	6.670	4988.0	16751.1	époxydicyclohexane
20	6.760	997.6	3350.2	
21	7.890	3235.4	6204.1	cyclohex-2-en-1-ol
22	8.170	830.2	1364.9	
23	9.978	3999.8	12408.2	cyclohex-2-en-1-one
24	10.695	215.0	1110.7	
25	11.137	213.0	1109.6	
26	13.999	212.2	1109.6	
27	15.185	1485.4	3722.5	
28	15.254	216.0	109.9	

29	15.405	214.6	1105.9	
30	15.544	1142.6	2863.5	
31	17.311	380.9	1954.5	
32	17.570	381.1	1954.6	
33	17.664	1070.0	3308.9	
34	18.160	3210.1	9926.6	cyclohexan-1,2-diol
35	18.320	1783.4	3514.8	
36	18.495	125.9	268.6	
37	18.575	111.1	761.3	
38	18.674	134.8	877.3	
39	18.744	594.5	1838.3	
40	18.833	595.2	1838.4	
41	18.915	595.7	1838.3	
42	19.052	1489.2	3514.9	
43	19.253	496.4	1103.0	
44	19.394	118.2	145.8	
45	19.514	129.7	111.3	
46	19.643	498.3	1104.6	
47	19.990	1485.2	2569.4	
48	20.136	117.6	142.6	

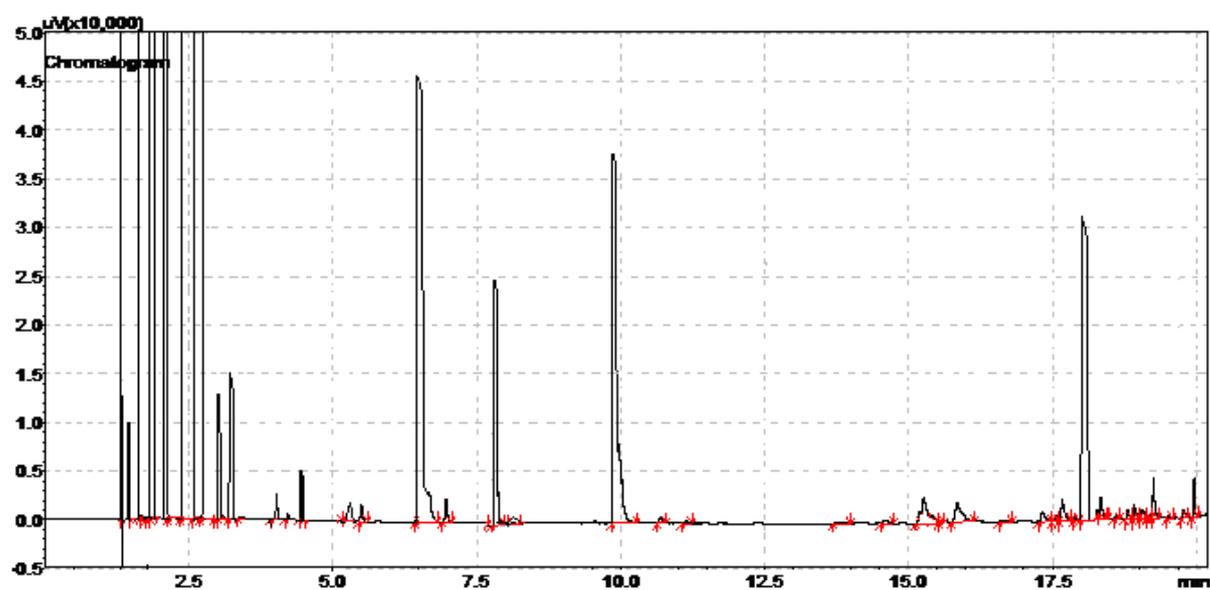
b) Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène en présence de méthylcyclohexane



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.316	1425.1	14860.0	
2	1.398	712.5	7430.0	
3	1.523	2239.3	23351.5	
4	1.644	98841219.7	16852326.3	acétonitrile
5	1.787	1221.4	12737.2	
6	2.352	2850.2	14860.0	
7	2.450	3705.3	20167.2	
8	2.640	67404.6	169829.0	cyclohexène
9	2.967	1425.0	6368.6	
10	3.025	1426.3	15921.5	
11	3.246	1901.7	21228.6	
12	3.622	231856972.0	105439542.9	méthylcyclohexane
13	4.031	237.5	1592.1	
14	4.212	118.7	796.0	
15	4.475	1266.2	8491.4	
16	5.501	974.0	5307.1	
17	6.141	115.8	790.8	
18	6.670	9975.9	60501.6	époxy cyclohexane
19	6.760	970.0	5305.7	
20	7.890	6470.7	44001.2	cyclohex-2-en-1-ol
21	8.171	582.2	3184.3	
22	9.978	7999.6	55001.4	cyclohex-2-en-1-one
23	10.710	194.1	1061.4	
24	11.153	190.2	1050.8	
25	13.919	174.0	1002.9	
26	14.010	191.9	1051.5	
27	15.212	1343.3	7430.0	
28	15.278	171.5	269.9	
29	15.432	174.5	339.0	
30	15.571	180.8	486.4	
31	15.658	671.6	3715.0	

32	15.885	170.3	1002.7	
33	17.346	340.6	2005.4	
34	17.686	510.9	6016.2	
35	18.160	6420.2	36301.0	cyclohexan-1,2-diol
36	18.320	2140.1	12100.3	
37	18.682	189.2	1049.8	
38	18.799	187.4	1046.1	
39	18.850	186.7	1044.6	
40	18.916	184.4	1042.8	
41	19.045	276.6	2085.6	
42	19.151	414.9	4171.2	
43	19.249	187.3	1046.1	
44	19.392	186.0	1044.3	
45	19.506	279.0	2088.6	
46	19.990	2216.4	12531.6	
47	20.117	684.7	644.9	

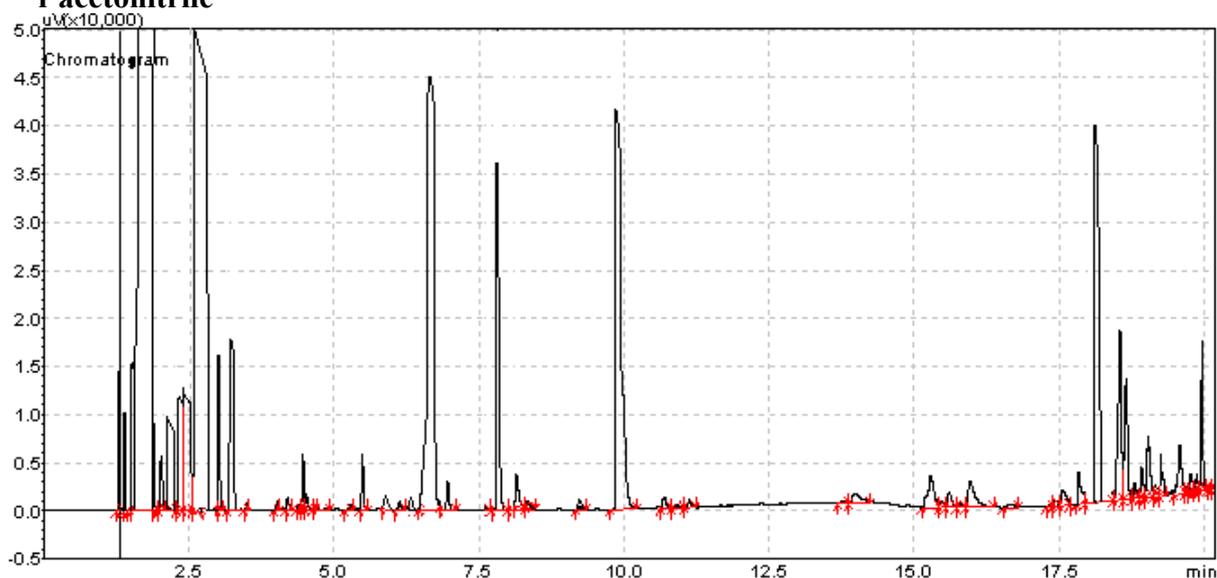
c) Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène en présence de tétrachlorure de carbone



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.314	2137.7	25625.7	
2	1.395	1710.2	20500.6	
3	1.644	96627374.7	16543533.6	acétonitrile
4	2.156	6956995.0	1594129.3	chlorocyclohexène
5	2.306	887564554.1	107762496.8	tétrachlorure de carbone
6	2.640	57356.7	184505.4	cyclohexène
7	3.025	2135.6	25625.7	
8	3.246	2562.7	30750.9	
9	4.212	320.3	5125.1	
10	4.475	128.1	1281.3	
11	4.942	950.1	10250.3	
12	5.502	475.0	4100.1	

13	6.152	474.9	4099.1	
14	6.670	14963.9	92252.7	époxy cyclohexane
15	6.760	475.4	4102.5	
16	7.890	7485.7	52438.4	cyclohex-2-en-1-ol
17	8.181	299.4	1025.0	
18	9.978	11895.2	77686.5	cyclohex-2-en-1-one
19	10.699	149.7	1025.1	
20	11.145	146.0	1023.4	
21	13.919	140.9	1020.6	
22	14.609	141.0	1021.7	
23	15.195	564.0	5125.1	
24	15.265	102.5	584.1	
25	15.405	107.1	780.1	
26	15.568	376.0	4100.1	
27	15.842	125.3	820.0	
28	16.671	250.6	2460.0	
29	17.323	100.5	169.4	
30	17.568	501.2	4100.1	
31	17.667	101.8	134.8	
32	18.160	9144.0	64091.3	cyclohexan-1,2-diol
33	18.331	500.0	4100.0	
34	18.619	120.4	216.0	
35	18.802	200.0	2050.0	
36	18.915	201.3	2051.8	
37	19.062	199.8	2050.0	
38	19.165	102.5	107.3	
39	19.253	750.0	9225.3	
40	19.517	103.6	106.3	
41	19.764	207.2	212.6	
42	19.990	751.1	9225.3	

d) Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène en présence de l'acétonitrile

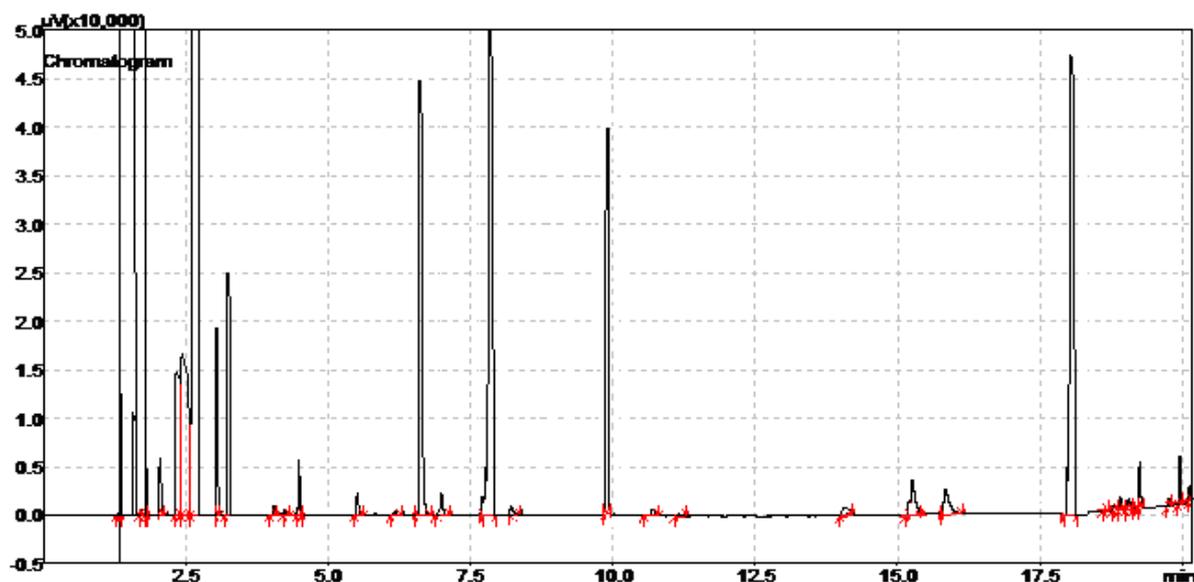


Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.316	30275.1	495430.8	
2	1.399	20879.4	341676.4	
3	1.523	31319.1	512514.6	
4	1.644	984971156.2	207398991.4	acétonitrile
5	1.750	19835.4	324592.6	
6	1.851	11483.6	187922.0	
7	2.033	29753.1	341676.4	
8	2.348	44629.6	410011.7	
9	2.441	46489.2	427095.5	
10	2.640	366329.2	1708382.1	cyclohexène
11	2.966	33407.0	546682.3	
12	3.023	36538.9	597933.7	
13	3.244	1044.0	17083.8	
14	4.029	1068.8	17083.9	
15	4.209	1069.1	17084.1	
16	4.398	989.6	501.1	
17	4.473	4276.4	187922.0	
18	4.530	266.4	894.9	
19	4.670	174.6	584.2	
20	5.281	230.2	723.2	
21	5.500	4277.3	187922.6	
22	6.137	2138.6	51251.5	
23	6.345	1069.3	25625.7	
24	6.398	1069.5	25630.7	
25	6.670	249398.2	1537543.9	épooxycyclohexane
26	6.760	1604.2	85419.1	
27	7.890	111017.5	1276161.4	cyclohex-2-en-1-ol
28	8.153	2566.7	136670.6	
29	8.347	641.7	34167.6	
30	9.245	642.9	34169.8	
31	9.978	149992.6	1445291.3	cyclohex-2-en-1-one

32	10.698	643.7	34170.8	
33	10.926	214.6	11390.3	
34	11.138	429.1	22780.5	
35	13.777	213.0	11390.3	
36	14.005	639.0	34167.6	
37	15.295	1278.0	119586.7	
38	15.481	159.7	19931.1	
39	15.611	319.4	39862.2	
40	15.775	159.6	19931.6	
41	15.970	983.1	85419.1	
42	16.681	245.8	14236.5	
43	17.366	173.6	135.8	
44	17.446	246.7	14237.1	
45	17.571	740.1	28474.2	
46	17.749	962.1	136670.6	
47	18.160	113813.0	1383789.5	cyclohexan-1,2-diol
48	18.657	24834.2	640002.6	
49	18.803	19103.2	467028.9	
50	18.921	1736.6	42457.2	
51	18.993	3473.2	84914.4	
52	19.044	5209.8	169828.8	
53	19.161	1042.0	24261.2	
54	19.259	3126.0	121306.0	
55	19.582	3751.2	133436.6	
56	19.689	182.4	748.1	
57	19.771	833.6	63541.2	
58	19.878	832.1	63541.2	
59	19.964	20695.2	363244.7	
60	20.137	105.4	180.0	

Chromatogrammes des essais de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène 9,88 mol/L en présence de TiO₂ pur (TiO₂ Degussa P25)

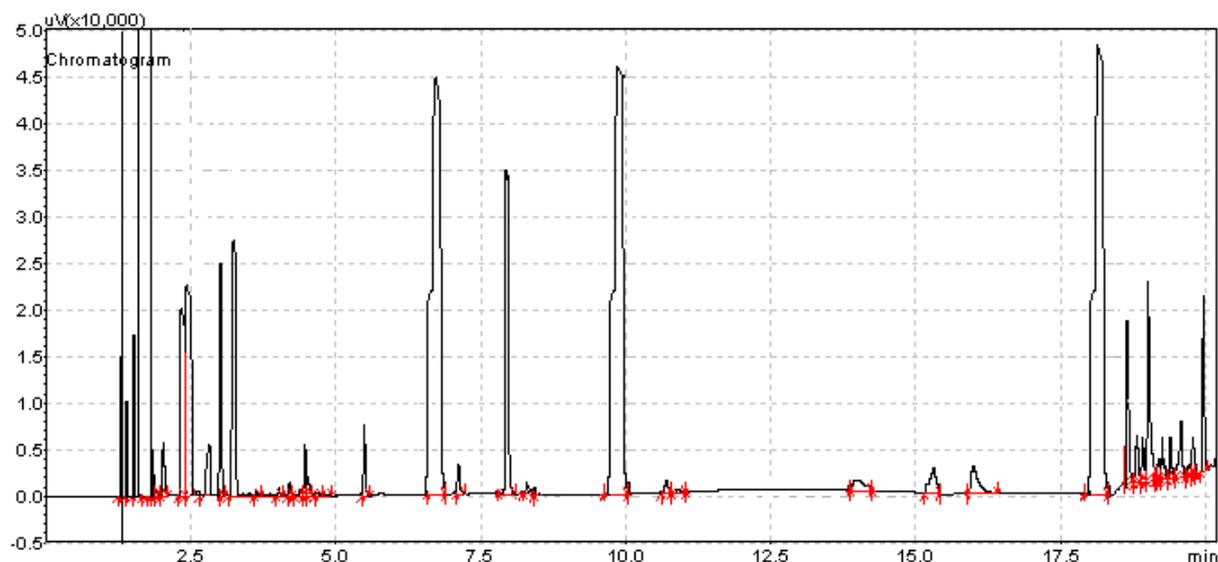
(1 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.315	368548.0	34209.8	
2	1.397	309580.0	28736.2	
3	1.644	96627374.7	16543533.6	acétonitrile
4	1.750	147419.0	13683.9	
5	1.851	176903.0	16420.7	
6	2.347	442258.0	41051.8	
7	2.441	486482.9	45156.9	
8	2.640	15448627.8	1968043.3	cyclohexène
9	3.029	574934.9	53367.3	
10	3.250	737095.8	68419.6	
11	4.219	29484.0	2736.8	
12	4.480	14742.0	1368.4	
13	4.555	176903.4	16420.2	
14	5.508	58969.9	5473.6	
15	6.409	14741.4	1368.3	
16	6.670	908738.5	123155.3	époxy cyclohexane
17	6.760	58969.1	5473.4	
18	7.890	1289918.2	136839.2	cyclohex-2-en-1-ol
19	8.181	22114.2	2052.6	
20	9.976	791627.4	109471.4	cyclohex-2-en-1-one
21	10.708	22113.3	2052.1	
22	11.139	1149.5	268.6	
23	14.044	44226.6	2052.6	
24	15.266	88453.2	10947.1	
25	15.844	73711.0	6842.0	
26	18.160	1089491.5	129997.2	cyclohexan-1,2-diol
27	18.802	1815.2	573.2	

28	18.916	2501.7	498.8
29	19.062	12285.2	2736.8
30	19.169	12284.4	2735.9
31	19.256	36853.2	12315.5
32	19.790	12270.8	2735.1
33	19.963	36854.0	13683.9
34	20.134	14741.6	4105.2

(10 h)

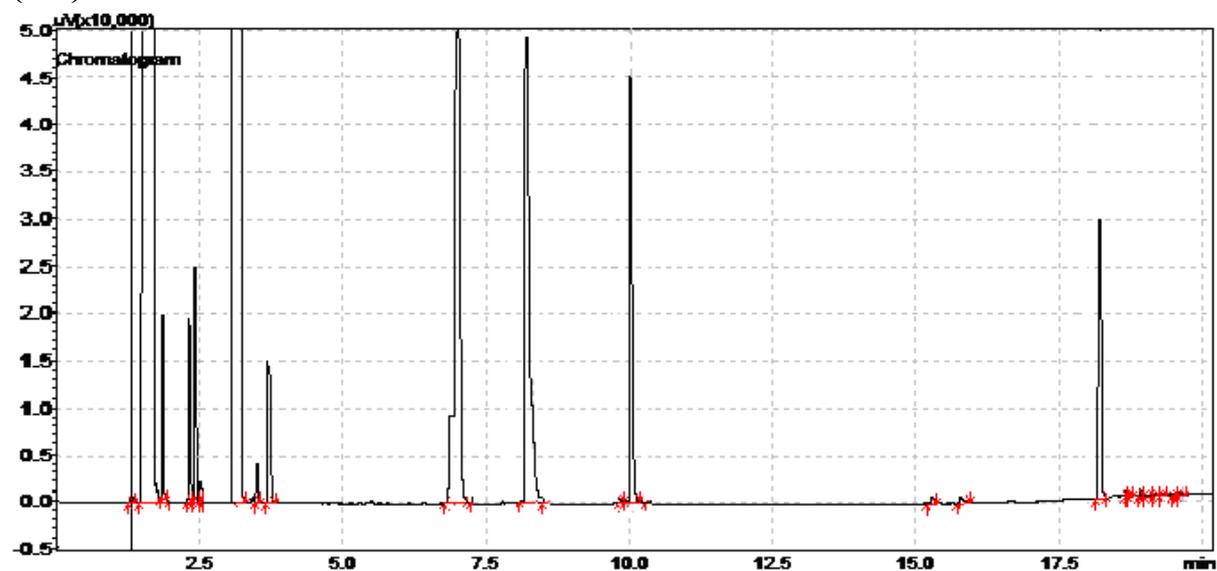


Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.316	895275.7	254447.6	
2	1.398	596850.3	169631.7	
3	1.525	1044488.5	296855.6	
4	1.644	99438528.6	16987520.9	acétonitrile
5	1.750	298425.3	84815.9	
6	1.788	149212.6	42407.9	
7	1.860	328268.1	93297.5	
8	2.328	1193701.7	339263.5	
9	2.440	1342914.3	381671.4	
10	2.640	41866.2	8481.6	cyclohexène
11	2.976	328270.8	93297.4	
12	3.023	1492143.1	424079.4	
13	3.244	1641359.3	466487.3	
14	3.500	29842.6	8481.6	
15	4.206	29843.8	8482.2	
16	4.405	44763.9	16963.2	
17	4.473	29840.6	8480.3	
18	4.535	328267.9	93297.5	
19	5.501	27355.6	7774.8	
20	6.140	1024.3	609.4	
21	6.397	447637.8	127223.8	
22	6.670	5371654.5	763342.9	époxy cyclohexane

23	6.760	179055.1	50889.5	
24	7.890	1733988.4	593711.1	cyclohex-2-en-1-ol
25	8.170	85264.3	24233.1	
26	9.978	5374733.4	780306.1	cyclohex-2-en-1-one
27	10.710	179058.3	24234.1	
28	11.137	89529.1	12117.0	
29	13.994	537174.6	25444.8	
30	15.288	626703.7	42407.9	
31	15.840	626706.9	42408.3	
32	18.150	5953292.7	822714.0	cyclohexan-1,2-diol
33	18.791	1014646.0	288374.0	
34	18.916	208897.6	59371.1	
35	19.056	208896.1	59370.7	
36	19.169	1193701.0	339263.5	
37	19.256	89527.7	25444.8	
38	19.375	89529.6	76334.3	
39	19.790	89528.7	76334.2	
40	19.880	387952.7	110260.6	
41	19.963	268582.8	76334.3	
42	19.990	1372756.1	390153.0	

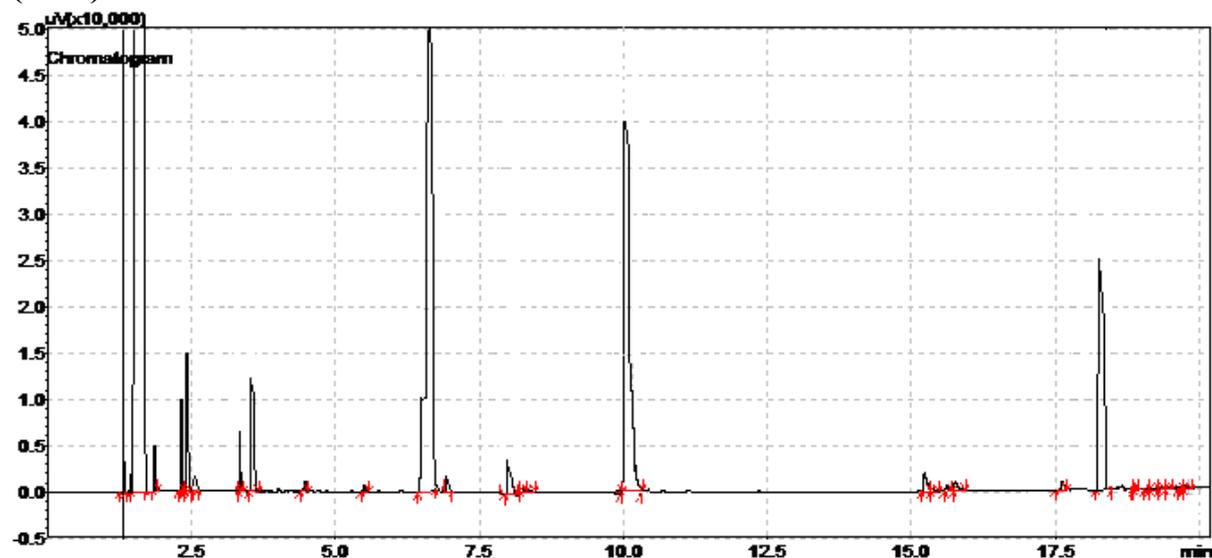
Chromatogrammes des essais de photo-époxydation du cyclooctène (7,69 mol/L) en présence de la bentonite pontée

(1 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.333	8932.1	1358.5	
2	1.644	98515916.1	16832953.9	acétonitrile
3	1.880	321555.6	54338.4	
4	2.371	313517.1	52980.0	
5	2.470	401944.5	67923.0	
6	2.523	32155.3	5433.8	
7	2.690	8814567.1	1122912.0	cyclooctène
8	2.990	72349.7	12226.1	
9	3.191	241166.4	40753.8	
10	6.860	902143.6	135846.1	épooxycyclooctane
11	7.980	891334.8	133129.2	cyclooct-2-en-1-ol
12	10.015	615307.4	122261.5	cyclooct-2-en-1-one
13	15.313	8933.4	1358.5	
14	15.800	8933.7	1358.5	
15	19.224	414825.6	81507.7	cyclooctan-1,2-diol
16	19.280	1006.0	561.7	
17	19.435	8002.2	1358.0	
18	19.564	1021.3	197.6	
19	19.651	1023.3	186.7	
20	19.810	1153.7	519.2	
21	19.906	1025.2	250.2	
22	19.981	1160.1	293.4	

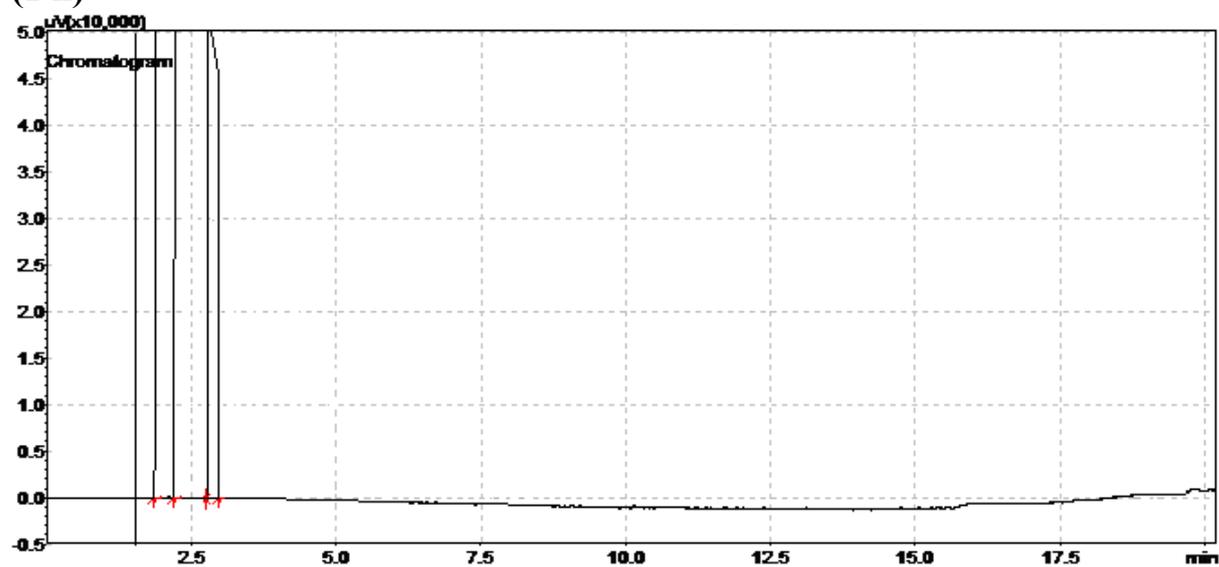
(10 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.333	117717.0	46796.6	
2	1.422	78478.2	31197.8	
3	1.644	98225249.0	16728444.3	acétonitrile
4	1.880	196195.2	77994.4	
5	2.371	392390.4	155988.8	
6	2.470	588585.6	233983.2	
7	2.539	65398.3	25998.1	
8	2.990	274663.3	109192.2	
9	3.191	490487.9	194986.0	
10	4.495	39239.1	15598.9	
11	5.512	19619.4	7799.4	
12	6.860	5179548.6	779944.0	époxyoctane
13	6.978	58858.5	23398.3	
14	7.980	165062.0	54596.1	cyclooct-2-en-1-ol
15	8.211	10429.4	8699.2	
16	8.237	1384.5	425.4	
17	10.013	2995575.6	623955.2	cyclooct-2-en-1-one
18	15.319	78480.2	31197.8	
19	15.363	17657.6	7019.5	
20	15.632	19617.2	7797.4	
21	15.800	29425.8	15598.9	
22	17.632	29423.0	15597.3	
23	19.220	2488953.6	389972.0	cyclooctan-1,2-diol
24	19.280	1144.6	424.8	
25	19.435	1248.3	380.9	
26	19.564	1773.6	248.4	
27	19.651	1077.0	227.9	
28	19.810	1195.2	544.7	
29	19.906	1915.3	552.1	
30	19.981	1280.7	739.0	

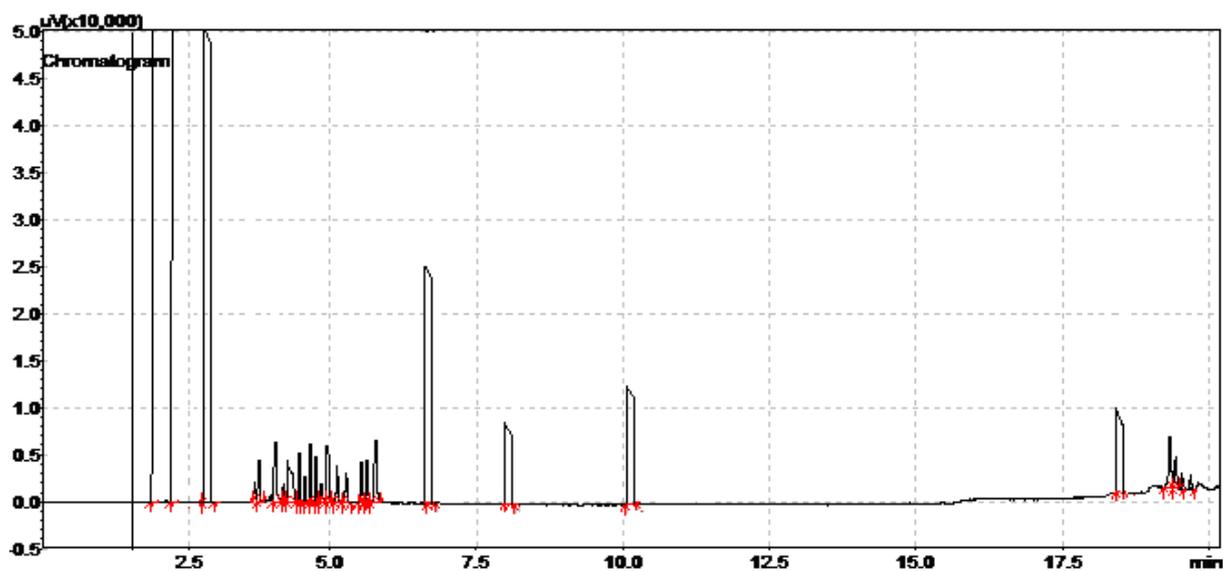
Chromatogrammes des essais de photo-époxydation d'oct-1-ène (6,38 mol/L) en présence de la bentonite pontée

(1 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.644	98515916.1	16832953.9	acétonitrile
2	2.660	8624165.0	1098656.2	oct-1-ène

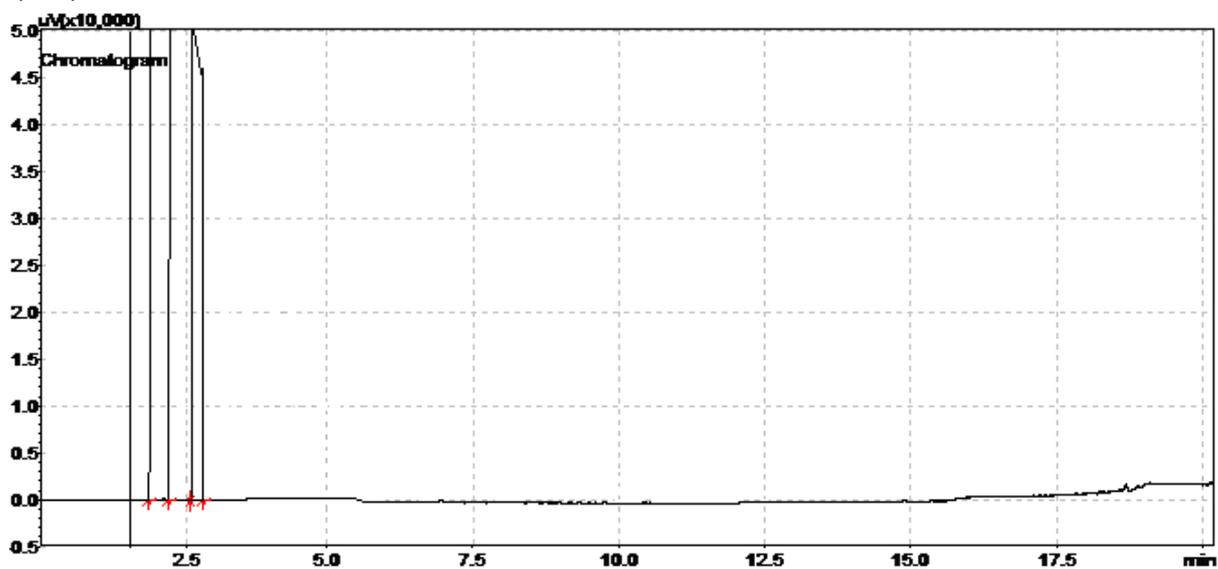
(10 h)



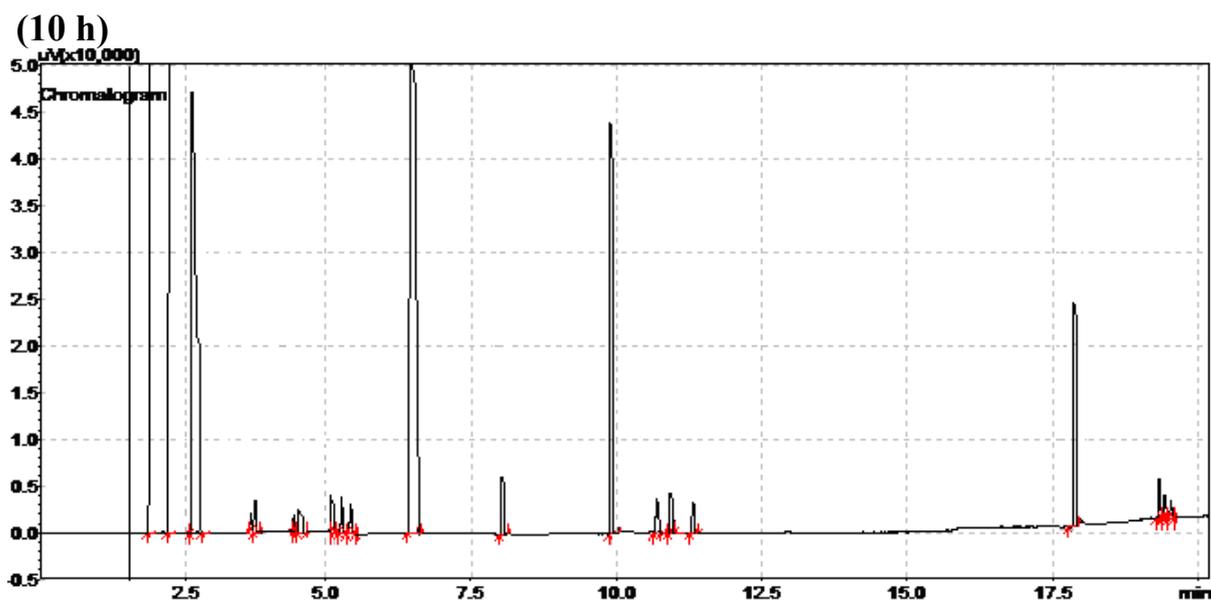
Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.644	98225249.0	16728444.3	acétonitrile
2	2.660	3541585.0	451172.3	oct-1-ène
3	3.785	70537.9	18046.9	
4	4.071	141075.8	44214.9	
5	4.302	393610.5	62261.8	
6	4.490	67010.8	17144.5	
7	4.560	328008.8	44214.9	
8	4.625	196805.3	46921.9	
9	4.719	98402.6	23460.9	
10	4.755	255846.9	55043.0	
11	4.858	182747.8	45117.2	
12	4.965	73099.2	18046.9	
13	5.125	233917.4	54140.7	
14	5.307	116958.7	36093.8	
15	5.447	114965.6	30679.7	
16	5.547	126680.4	39703.2	
17	5.634	126679.6	43312.5	
18	5.783	202687.4	61359.4	
19	6.790	1763446.8	225586.1	époxyoctane
20	7.900	590415.8	75195.4	oct-1-en-1-ol
21	10.002	990152.5	125325.6	oct-1-en-1-one
22	19.110	699500.8	90234.4	octan-1,2-diol
23	19.322	349750.4	36996.1	
24	19.443	233166.9	31582.1	
25	19.543	116583.4	17144.5	
26	19.840	116580.8	16242.2	

Chromatogrammes des essais de photo-époxydation de hex-1-ène (8,01 mol/L) en présence de la bentonite pontée

(1 h)



Peak#	Ret.Time	Area	Height	
1	1.644	98515916.1	16832953.9	acétonitrile
2	2.580	13593851.1	1731758.2	hex-1-ène



Peak#	Ret. Time	Area	Height	
1	1.644	96907639.7	16657776.0	acétonitrile
2	2.580	3139653.5	594045.3	hex-1-ène
3	4.204	119654.5	25224.8	
4	4.455	215378.1	45404.7	
5	4.838	119652.9	25224.0	
6	4.920	155548.8	35314.8	
7	5.110	245291.7	51710.9	
8	5.252	245287.3	50449.7	
9	5.422	245285.5	37837.3	
10	6.610	4187907.6	630621.3	époxyhexane
11	7.810	376334.0	63062.1	hex-1-en-1-ol
12	9.900	2614896.5	554946.7	hex-1-en-1-one
13	10.760	268810.0	47927.2	
14	10.958	289487.7	55494.7	
15	11.328	222682.8	37837.5	
16	18.100	1752280.9	302698.2	hexan-1,2-diol
17	19.331	350456.2	51710.9	
18	19.420	206150.7	30269.8	
19	19.835	171792.2	26486.1	

APPENDICE D
RESULTATS DES CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS ESSAIS
PHOTOCATALYTIQUE

Tableau 1 : Résultats de la photolyse du cyclohexène (9,88 mol/L)

		Concentration (mol/L)				
		Cyclohexène non réagi	Epoxyde de cyclohexène	cyclohex-2-en-1-ol	cyclohex-2-en-1-one	cyclohexan-1,2-diol
Temps d'irradiation (h)	1	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	3	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	4	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	9,86	0,01	0,00	0,00	0,00
	7	9,86	0,01	0,00	0,00	0,00
	8	9,82	0,03	0,00	0,00	0,00
	9	9,82	0,03	0,00	0,00	0,00
	10	9,82	0,03	0,00	0,00	0,00

Tableau 2 : Résultats de catalyse de cyclohexène (9,88 mol/L)

		Concentration (mol/L)				
		Cyclohexène non réagi	Epoxyde de cyclohexène	cyclohex-2-en-1-ol	cyclohex-2-en-1-one	cyclohexan-1,2-diol
Temps d'irradiation (h)	1	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	3	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	4	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	9,88	0,00	0,00	0,00	0,00
	6	9,86	0,01	0,00	0,00	0,00
	7	9,86	0,01	0,00	0,00	0,00
	8	9,83	0,02	0,00	0,00	0,00
	9	9,83	0,02	0,00	0,00	0,00
	10	9,83	0,02	0,00	0,00	0,00

Tableau 3 : Résultats de la photo-époxydation du cyclohexène (9,88 mol/L) en présence de montm-Ti

		Concentration (mol/L)				
		Cyclohexène non réagi	Epoxyde de cyclohexène	cyclohex-2-en-1-ol	cyclohex-2-en-1-one	cyclohexan-1,2-diol
Temps d'irradiation (h)	1	7,90	0,45	0,40	0,35	0,28
	2	5,94	1,38	1,11	0,52	0,41
	3	3,96	2,36	1,61	0,76	0,65
	4	2,96	2,90	1,52	1,12	0,82
	5	1,98	3,38	1,44	1,34	1,16
	6	1,10	3,81	1,31	1,62	1,44
	7	0,10	4,30	1,15	1,94	1,76
	8	0,08	4,40	0,89	2,01	1,84
	9	0,06	4,19	0,65	2,24	2,06
	10	0,05	3,97	0,43	2,43	2,30

Tableau 4 : Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène (9,88mol/L) pour différentes concentrations de Ti-mont (8 h)

		Concentration (mol/L)				
		Cyclohexène non réagi	Epoxyde de cyclohexène	cyclohex-2-en-1-ol	cyclohex-2-en-1-one	cyclohexan-1,2-diol
Concentration de Ti-mont (mg/ml)	1,0	4,26	1,97	0,30	1,54	1,22
	1,5	3,31	2,47	0,44	1,66	1,38
	2,0	2,40	2,96	0,67	1,87	1,54
	2,5	0,08	4,40	0,89	2,01	1,84
	3,0	5,52	1,48	0,15	1,36	1,14

Tableau 5 : Résultats de l'époxydation photocatalytique du cyclohexène (0,0494 mol/L) dans différents solvants (8 h) :

	Cyclohexène non réagi	Epoxyde de cyclohexène	cyclohex-2-en-1-ol	cyclohex-2-en-1-one	cyclohexan-1,2-diol
Chloroforme	0,0394	0,00247	0,00153	0,00192	0,00165
Méthylcyclohexane	0,0322	0,00494	0,00306	0,00384	0,00330
Tétrachlorure de carbone	0,0274	0,00741	0,00354	0,00571	0,00470
Acétonitrile	0,0175	0,01235	0,00525	0,00720	0,00585

Tableau 6 : Résultats de l'époxydation photocatalytique de cyclohexène en présence de TiO₂ Degussa P25

		Concentration (mol/L)				
		Cyclohexène non réagi	Epoxyde de cyclohexène	cyclohex-2-en-1-ol	cyclohex-2-en-1-one	cyclohexan-1,2-diol
Temps d'irradiation (h)	1	7,38	0,45	0,61	0,38	0,56
	2	5,42	1,07	1,25	0,50	1,11
	3	3,56	1,70	1,78	0,69	1,59
	4	2,90	1,94	1,70	0,87	1,88
	5	1,84	2,29	1,61	1,48	2,05
	6	1,05	2,54	1,52	1,80	2,33
	7	0,07	2,86	1,41	2,13	2,75
	8	0,05	2,91	1,20	2,22	2,82
	9	0,03	2,78	1,10	2,31	2,95
	10	0,02	2,66	0,82	2,58	3,06

Tableau 7 : Résultats de l'époxydation photocatalytique de cyclooctène (7,69 mol/L)

		Concentration (mol/L)				
		Cyclooctène non réagi	Epoxyde de cyclooctène	cyclooct-2-en-1-ol	cyclooct-2-en-1-one	cyclooctan-1,2-diol
Temps d'irradiation (h)	1	5,41	0,58	0,54	0,38	0,28
	2	4,35	1,27	0,78	0,44	0,32
	3	2,89	2,04	1,27	0,53	0,41
	4	2,14	2,48	1,14	0,74	0,61
	5	1,40	2,84	1,05	0,97	0,83
	6	0,77	3,20	0,82	1,17	1,10
	7	0,02	3,55	0,55	1,54	1,37
	8	0,00	3,64	0,27	1,65	1,45
	9	0,00	3,52	0,19	1,76	1,51
	10	0,00	3,33	0,10	1,85	1,68

Tableau 8 : Résultats de l'époxydation photocatalytique d'oct-1-ène (6,38 mol/L)

		Concentration (mol/L)				
		oct-1-ène non réagi	Epoxyde d'oct-1-ène	oct-1-en-1-ol	oct-1-en-1-one	octan-1,2-diol
Temps d'irradiation (h)	1	6,380	0,000	0,000	0,000	0,000
	2	6,380	0,000	0,000	0,000	0,000
	3	6,380	0,000	0,000	0,000	0,000
	4	5,160	0,130	0,235	0,229	0,124
	5	4,630	0,380	0,392	0,282	0,174
	6	4,100	0,640	0,512	0,341	0,241
	7	3,820	0,780	0,498	0,435	0,287
	8	3,760	0,810	0,472	0,461	0,296
	9	3,180	1,100	0,454	0,618	0,417
	10	2,620	1,380	0,430	0,738	0,581

Tableau 9 : Résultats de l'époxydation photocatalytique de hex-1-ène (8,01 mol/L)

		Concentration (mol/L)				
		hex-1-ène non réagi	Epoxyde de hex-1-ène	hex-1-en-1-ol	hex-1-en-1-one	hexan-1,2-diol
Temps d'irradiation (h)	1	8,010	0,000	0,000	0,000	0,000
	2	8,010	0,000	0,000	0,000	0,000
	3	6,530	0,250	0,247	0,241	0,235
	4	5,900	0,560	0,386	0,356	0,282
	5	5,180	0,920	0,555	0,478	0,321
	6	4,730	1,140	0,632	0,540	0,386
	7	4,550	1,230	0,544	0,642	0,425
	8	3,690	1,660	0,487	0,875	0,664
	9	2,750	2,130	0,327	1,345	0,790
	10	1,850	2,580	0,219	1,550	1,131

REFERENCES

1. Siemel, G., Rieth, R. and Rowbottom, K.T., in: « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (on-line version), Epoxides », John Wiley & Sons, 2008.
2. Shimizu, K. I., Kaneko, T., Fujishima, T., Kodama, T., Yoshida, H. and Kitayama, Y. « Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays ». *Applied Catalysis A: General*, V. 225, (2002), pp. 185-191.
3. Yoshida, H., Shimizu, T., Murata, C. and Hattori, T. « Highly dispersed zinc oxide species on silica as active sites for photoepoxidation of propene by molecular oxygen ». *Journal of Catalysis*, V. 220, (2003), pp. 226-232.
4. Ghadiri, M., Farzaneh, F., Ghandi, M. and Alizadeh, M. « Immobilized copper (II) complexes on montmorillonite and MCM-41 as selective catalysis for epoxidation of alkenes ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 233, (2005), pp. 127-131.
5. Cardoso, B., Pires, J., Carvalho, A.p., Biernacka, I.K., Silva, A.R., Castro, B.D. and Freire, C. « Mn (III) salen complex immobilized into pillared clays by in situ and simultaneous pillaring/encapsulation procedures. Application in the heterogeneous epoxidation of styrene ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 86, (2005), pp. 295-302.
6. Mata, G. , Trujillano, R. , Vicente, M.A. , Korili, S.A. , Gil, A. , Belver, C. , Ciuffi, K.J. , Nassar, E.J. , Ricci, G.P. , Cestari, A. and Nakagaki, S. « (Z)-cyclooctene epoxidation and cyclohexane oxidation on Ni/alumina-pillared clay catalysts ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 124, (2009), pp. 218-226.
7. Lutz, J.T., Jr., in: Kirk-Othmer, Grayson, M., Eckroth, D., Bushey, G.J., Eastman, C.I., Klingsberg, A. and Spiro, L. (Eds.), 3rd ed., « Encyclopedia of Chemical Technology », vol. 9, Wiley, New York, 1980, pp 251-266.
8. Ohno, T., Nakabeya, K. and Matsumura, M. « Epoxidation of olefins on photoirradiated titanium dioxide powder using molecular oxygen as an oxidant ». *Journal of Catalysis*, V. 176, (1998), pp. 76-81.
9. Scandola, F. and Balzani, V. « Interaction between light and matter ». *Photocatalysis, fundamentals and application*, N°9, New York, (1989), p. 44.
10. Matthews, R.W. « Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide ». *Journal of Catalysis*, V.111, (1988), pp. 264-272.

11. Yue, P.L. « Modeling of kinetics and reactor for water purification by photo-oxidation ». *Chemical Engineering Science*, V.48, (1993), pp. 1-11.
12. Hadj Khelifa, L. « Application de la photodégradation catalytique sur l'oxydation des polluants phénoliques en présence de TiO₂ et Ti-bentonite pontée ». Thèse de magister. Université Saad Dahlab de Blida, (2002).
13. Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, M. and Saidi, M. « Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air ». *Environmental Chemistry Letters*, V. 2, (2004), pp.191-194.
14. Sheldon, R.A. « Heterogeneous Catalytic Oxidation and Fine Chemicals ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 59, (1991), pp. 33-54.
15. Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Rocha, L.A., Rocha, Z.N.D, Nakagaki, S., Mata, G., Trujillano, R., Vicente, M.A., Korili, S.A. and Gil, A. « Preparation and characterization of new Ni-aluminosilicate catalysts and their performance in the epoxidation of (Z)-cyclooctene ». *Applied Catalysis A: General*, V. 319, (2007), pp. 153-162.
16. Liu, S.T., Reddy, K.V. and Lai, R.Y. « Oxidative cleavage of alkenes catalyzed by a water/organic soluble manganese porphyrin complex ». *Tetrahedron*, V. 63, (2007), pp. 1821-1825.
17. Zhao, S., Zhao, J. and Zhao, D. « Enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes using carbohydrate based salen–Mn(III) complexes ». *Carbohydrate Research*, V. 342, (2007), pp. 254-258.
18. Zhao, S., Zhao, J. and Zhao, D. « Enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes using carbohydrate based salen–Mn(III) complexes ». *Carbohydrate Research*, V. 342, (2007), pp. 254-258.
19. Bonchio, M., Carraro, M., Farinazzo, A., Sartorel, A., Scorrano, G. and Körtz, U. « Aerobic oxidation of *cis*-cyclooctene by iron-substituted polyoxotungstates: Evidence for a metal initiated auto-oxidation mechanism ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 262, (2007), pp. 36-40.
20. Li, G., Ding, Y., Wang, J., Wang, X. and Suo, J. « New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 262, (2007), pp. 67-76.
21. Opre, Z., Mallat, T. and Baiker, A. « Epoxidation of styrene with cobalt-hydroxyapatite and oxygen in dimethylformamide: A green technology? ». *Journal of Catalysis*, V. 245, (2007), pp. 482-486.
22. Chatterjee, D. « Asymmetric epoxidation of unsaturated hydrocarbons catalyzed by ruthenium complexes ». *Coordination Chemistry Reviews*, V. 252, (2008), pp. 176-198.

23. Tang, X., Tang, Y., Xu, G., Wei, S. and Sun, Y. « Highly enantioselective epoxidation of styrene and α -methylstyrene catalyzed by new doubly-immobilized chiral (salen)Mn(III) catalysts ». *Catalysis Communications*, V. 10, (2008), pp. 317–320.
24. Prasad, M.R., Hamdy, M.S., Mul, G., Bouwman, E. and Drent, E. « Efficient catalytic epoxidation of olefins with silylated Ti-TUD-1 catalysts ». *Journal of Catalysis*, V. 260, (2008), pp. 288–294.
25. Choudhary, V.R., Jha, R. and Jana, P. « Selective epoxidation of styrene to styrene oxide by TBHP using simple transition metal oxides (NiO, CoO or MoO₃) as highly active environmentally-friendly catalyst ». *Catalysis Communications*, V. 10, (2008), pp. 205–207.
26. Amano, F., Tanaka, T. and Funabiki, T. « Steady-State photocatalytic epoxidation of propene by O₂ over V₂O₅/SiO₂ photocatalysts ». *Langmuir*, V. 20, (2004), pp. 4236-4240.
27. Amano, F. and Tanaka, T. « Modification of photocatalytic center for photo-epoxidation of propylene by rubidium in addition to V₂O₅/SiO₂ ». *Catalysis Communications*, V.6, (2005), pp. 269-273.
28. Mizuno, N., Nakagawa, Y. and Yamaguchi, K. « Bis (μ -hydroxo) bridged di-vanadium-catalyzed selective epoxidation of alkenes with H₂O₂ ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 251, (2006), pp. 286-290.
29. Shylesh, S., Samuel, P.P. and Singh, A.P. « Cyclooctene epoxidation over mesoporous organo vanadosilicates having $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ groups in the frame wall positions ». *Catalysis Communications*, V. 8, (2007), pp. 894-898.
30. Topuzova, M.G., Kotov, S.V. and Kolev, T.M. « Epoxidation of alkenes in the presence of molybdenum-squarate complexes as novel catalysts ». *Applied catalysis A: General*, V.281, (2005), pp. 157-166.
31. Wang, G., Feng, L., Luck, R.L., Evans, D.G., Wang, Z. and Duan, X. « Sol-gel synthesis, characterization and catalytic property of silicas modified with oxomolybdenum complexes ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.241, (2005), pp. 8-14.
32. Petrovski, Z., pillinger, M., Valente, A.A., Gonçalves, I.S., Hazell, A. and Romao, C.C. « Preparation and catalytic studies of bis (halogeno) dioxomolybdenum (VI)-diimine complexes ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.227, (2005), pp. 67-73.
33. Chavan, S., Maes, W., Wahlen, J., Jacobs, P., Vos, D.D. and Dehaen, W. « Benzimidazole-functionalized dendrons as molybdenum supports for selective epoxidation catalysis ». *Catalysis Communications*, V. 6, (2005), pp. 241-246.

34. Ohno, T., Kigoshi, T., Nakabeya, K. and Matsumura, M. « Stereospecific epoxidation of 2-hexene with molecular oxygen on photoirradiated titanium dioxide powder ». *Chemistry Letters*, V. 27, (1998), pp. 877-883.
35. Ohno, T., Masaki, Y., Hirayama, S. and Matsumura, M. « TiO₂-photocatalyzed epoxidation of 1-hexene by H₂O₂ under visible light ». *Journal of Catalysis*, V. 204, (2001), pp. 163-168.
36. Murata, C., Yoshida, H. and Hattori, T. « Titania-silica catalysts prepared by sol-gel method for photoepoxidation of propene with molecular oxygen ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 143, (2002), pp. 845-853.
37. Murata, C., Yoshida, H., Kumagai, J. and Hattori, T. « Active sites and active oxygen species for photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over TiO₂-SiO₂ binary oxides ». *Journal of Physical Chemistry: B*, V. 107, (2003), pp. 4364-4373.
38. Wroblewska, A. « Liquid phase epoxidation of allylic compounds with hydrogen peroxide over titanium silicalite catalysts ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 229, (2005), pp. 207-210.
39. Wang, Q., Wang, L., Chen, J., Wu, Y. and Mi, Z. « Deactivation and regeneration of titanium silicalite catalyst for epoxidation of propylene ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 273, (2007), pp. 73-80.
40. Ramachandran, C.E., Du, H., Kim, Y.J., Kung, M.C., Snurr, R.Q. and Broadbelt, L.J. « Solvent effects in the epoxidation reaction of 1-hexene with titanium silicalite-1 catalyst ». *Journal of Catalysis*, V. 253, (2008), pp. 148-158.
41. Serrano, D.P., Sanz, R., Pizarro, P., Frutos, M.I.P. and Blázquez, S. « Preparation of extruded catalysts based on TS-1 zeolite for their application in propylene epoxidation ». *Catalysis Today*, V. 143, (2009), pp. 151-157.
42. Corma, A., Serra, J.M., Serna, P., Valero, S., Argente, E. and Botti, V. « Optimization of olefin epoxidation catalysts with the application of high-throughput and genetic algorithms assisted by artificial neural networks (softcomputing techniques) ». *Journal of Catalysis*, V. 229, (2005), pp. 513-524.
43. Yuan, Q., Hagen, A. and Roessner, F. « An investigation into the Ti-grafting structure on MCM-41 and epoxidation catalysis ». *Applied Catalysis A: General*, V. 303, (2006), pp. 81-87.
44. Prasad, M.R., Madhavi, G., Rao, A.R., Kulkarni, S.J. and Raghavan, K.V. « Synthesis, characterization of high Ti-containing Ti-MCM-41 catalysts and their activity evaluation in oxidation of cyclohexene and epoxidation of higher olefins ». *Journal of Porous Material*, V. 13, (2006), pp. 81-94.
45. Lin, K., Pescarmona, P.P., Houthoofd, K., Liang, D., Tendeloo, G.V. and Jacobs, P.A. « Direct room-temperature synthesis of methyl-functionalized Ti-MCM-41

- nanoparticles and their catalytic performance in epoxidation ». *Journal of Catalysis*, V. 263, (2009), pp. 75-82.
46. Jorda, E., Tuel, A., Teissier, R. and Kervennal, J. « Synthesis, Characterization, and Activity in the Epoxidation of Cyclohexene with Aqueous H₂O₂ of Catalysts Prepared by Reaction of TiF₄ with Silica ». *Journal of Catalysis*, V. 175, (1998), pp. 93-107.
 47. Sanga, M., Younis, I.R., Tirumalai, P.S., Bland, T.M., Banaszewska, M., Konat, G.W., Tracy, T.S., Gannett, P.M. and Callery, P.S. « Epoxidation of the methamphetamine pyrolysis product, trans-phenylpropene, to trans-phenylpropylene oxide by CYP enzymes and stereoselective glutathione adduct formation ». *Toxicology and Applied Pharmacology*, V. 211, (2006), pp. 148-156.
 48. Zhou, X.T., Ji, H.B., Xu, J.C., Pei, L.X., Wang, L.F. and Yao, X.D. « Enzymatic-like mediated olefins epoxidation by molecular oxygen under mild conditions ». *Tetrahedron Letters*, V. 48, (2007), pp. 2691-2695.
 49. Perlman, N., Hazan, M., Shokhen, M. and Albeck, A. « Peptidyl epoxides extended in the P0 direction as cysteine protease inhibitors: Effect on affinity and mechanism of inhibition ». *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, V. 16, (2008), pp. 9032-9039.
 50. Swen, D., in: R. Adams (Ed.), *Organic Reactions*, Wiley, New York, 1953, p. 378.
 51. Salavati-Niasari, M. and Babazadeh-Arani, H. « Cyclohexene oxidation with *tert*-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide catalyzed by new square-planar manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) bis(2-mercaptoanil)benzyl complexes supported on alumina ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 274, (2007), pp. 58-64.
 52. Tau, P. and Nyokong, T. « Comparative photocatalytic efficiency of oxotitanium (IV) phthalocyanines for the oxidation of 1-hexene ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 273, (2007), pp. 149-155.
 53. Li, X.F., Gao, H.X., Jin, G.J., Ding, L., Chen, L., Yang, H.Y., He, X. and Chen, Q.L. « Characterization of silylated Ti-grafted HMS catalyst and its excellent epoxidation performance ». *Chinese Chemical Letters*, V. 18, (2007), pp. 591-594.
 54. Nie, L., Xin, K.K., Li, W.S. and Zhou, X.P. « Benzaldehyde synthesis via styrene oxidation by O₂ over TiO₂ and TiO₂/SiO₂ ». *Catalysis Communications*, V. 8, (2007), pp. 488-492.
 55. Nie, L., Xin, K.K., Li, W.S. and Zhou, X.P. « Benzaldehyde synthesis via styrene oxidation by O₂ over TiO₂ and TiO₂/SiO₂ ». *Catalysis Communications*, V. 8, (2007), pp. 488-492.
 56. Ingle, R. H. and Kala Raj, N. K. « Lacunary Keggin type polyoxotungstates in conjunction with a phase transfer catalyst: An effective catalyst system for

- epoxidation of alkenes with aqueous H_2O_2 ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 294, (2008), pp. 8–13.
57. Al-Ajlouni, A. M., Sağlam, Ö., Diafla, T. and Kühn, F. E. « Kinetic studies on phenylphosphopolyperoxotungstates catalyzed epoxidation of olefins with hydrogen peroxide ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 287, (2008), pp. 159–164.
 58. Angelescu, E., Pavel, O. D., Bîrjega, R., Florea, M. and Zăvoianu, R. « The impact of the “memory effect” on the catalytic activity of Mg/Al; Mg,Zn/Al; Mg/Al,Ga hydrotalcite-like compounds used as catalysts for cyclohexene epoxidation ». *Applied Catalysis A: General*, V. 341, (2008), pp. 50–57.
 59. Romero, M. D., Calles, J. A., Ocaña, M. A. and Gómez, J. M. « Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 111, (2008), pp. 243–253.
 60. Neumann, R. and de la Vega, M. « Oxidation of alkylaromatic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by mixed addenda keggins heteropolyanions ». *Journal of Molecular Catalysis*, V. 84, (1993), pp. 93–108.
 61. Hermann, J.M., Mu, W. and Pichat, P. « Mild oxidation of cyclic $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ hydrocarbons in liquid phase at room temperature by heterogeneous photocatalysis ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 59, (1991), p. 405–412.
 62. Molinari, A., Amadelli, R., Antolini, L., Maldotti, A., Battioni, P. and Mansuy, D. « Phororedox and photocatalytic processes on Fe (III)–porphyrin surface modified nanocrystalline TiO_2 ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 158, (2000), pp. 521–531.
 63. Einaga, H., Futamura, S. and Ibusuki, T. « Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO_2 catalyst ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 38, (2002), pp. 215–225.
 64. Maldotti, A., Amadelli, R., Vitali, I., Borgatti, L. and Molinari, A. « CH_2Cl_2 -assisted functionalization of cycloalkenes by photoexcited $(n\text{Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ heterogenized on SiO_2 ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 204–205, (2003), pp. 703–711.
 65. Sehlotho, N. and Nyokong, T. « Zinc phthalocyanine photocatalyzed oxidation of cyclohexene ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 219, (2004), pp. 201–207.
 66. Xue, X. and Xu, Y. « Selective photooxidation of cyclohexene with molecular oxygen sensitized by palladium phthalocyaninesulfonate ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 276, (2007), pp. 80–85.

67. Smain Chemat « La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface : fractionnement, caractérisation et dégradation ». Thèse de magister, département de chimie industrielle à l'université de Blida (1999).
68. Hermman, J.M. « Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ». *Catalysis Today*, V. 53, (1999), pp.115-129.
69. Schiavello, M. « Photocatalysis and environment ». Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1988), pp.5-13.
70. Bahnemann, D.W. « Aquatic surface photochemistry ». F.L.Lewis Publishers, Boca Raton, (1994), p. 261.
71. Blake, D.M. « Bibliography of work on photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air ». National Renewable Energy Laboratory, Golden, (1997), pp. 21-27.
72. Mills, A. and Le Hunt, S. « An overview of semiconductor photocatalysis ». *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, V. 108, (1997), pp. 1-35.
73. Parmon, V.N. « Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology ». *Catalysis Today*, V. 39, (1997), pp. 137-144.
74. Schiavello, M., Augugliaro, V., Loddo, V. and Palmisano L. « Quantum yield of heterogeneous photocatalytic systems: further application of an experimental method for determining the absorbed photon flow ». *Research Chemical Intermediate*, V. 25, (1999), pp. 213-227.
75. Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano L. « Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous TiO₂ suspensions ». *Journal of Catalysis*, V. 166, (1997), pp. 272-283.
76. Henderson, M.A., Epling, W.S., Perkins, C.L., Peden, C.H. and Diebold, U. « Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO₂ (110) surface: molecular and dissociative channels ». *Journal of Physical Chemistry*, V. 103, (1999), pp. 5328-5337.
77. Baudin, I., Laine, J.M., Dionysion, D.D. and Suidan, M.T. « Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 26, (2000), pp. 153-171.
78. Kormann, C., Bahnemann, D. and Hoffmann, M.R. « Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions ». *Environmental Science of Technology*, V. 25, (1991), pp. 494-500.
79. Geissen, S.U. « Separation on TiO₂ from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration ». *Water Research*, V. 35, (2001), pp. 1256-1262.

80. Muneer, M., Theurich, J. and Bahnemann, D. « Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron ». *Research Chemical Intermediate*, V. 25, (1999), pp. 667-683.
81. Wang, Y. « Local field in small semiconductor clusters and particles ». *Journal of Physical Chemistry*, V. 95, (1991), pp. 1119-1124.
82. Ollis D.F. « Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, photochemical conversion and storage of solar energy ». Kluwer Academic Publishers, (1991), pp. 593-622.
83. Blazkova, A., Csolleova, I. and Brezova, V. « Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO₂ photocatalysis immobilized on glass fibres ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 113, (1998), pp. 251-256.
84. Modestov, A.D. and Lev, O. « Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂ ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 112, (1998), pp. 261-270.
85. Chang, H.T., Wu, N. and Zhu, F. « A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst ». *Water Research*, V. 34, (2000), pp. 407-416.
86. Matihews, R.W. « Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitation with an immobilized catalyst ». *Journal of Physical Chemistry*, V. 92, (1988), pp. 6852-6853.
87. Palmisano, L. and Sclafani, A. « Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes ». *Heterogeneous Photocatalysis, Wiley series in Photoscience and Photoengineering*, V. 3, N° 6, (1997), pp. 109-132.
88. Sykora, J. « Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects ». *Coordination Chemistry Reviews*, V. 159, (1997), pp. 95-108.
89. Lewandowski, M. « Halid acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: rate enhancement, rate inhibition, and a thermodynamic rationale ». *Journal of Catalysis*, V. 217, (2003), pp. 38-46.
90. Demeestere, K. « Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25 ». *Chemical Engineering Science*, V. 58, (2003), pp. 2255-2267.
91. Villermaux, J. « Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs ». Edition Lavoisier, Paris, (1982), pp. 3-10.
92. Chitour, S.E. « Chimie de surface, introduction à la catalyse ». 2^{ème} édition OPU, Alger, (1981), pp. 8-11.

93. Combres, Y. « Propriétés du titane et de ses alliages ». Technique de l'ingénieur, M 2355, (1997), pp. 37-41.
94. Leroux, H. and Glasser, L. « Transformable potentials for Ti-O system ». Journal of Materials Chemistry, V. 7, (1997), pp. 843-851.
95. Rosana, M. « Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide ». Applied Catalysis B: Environmental, V. 14, (1997), pp. 55-68.
96. Avila, P. « Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts ». Applied Catalysis B: Environmental, V. 17, (1998), pp. 75-88.
97. Monneyron, P. « Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone –characterization of catalyst and dynamic study ». Chemical Engineering Science, V. 58, (2003), pp. 971-978.
98. Lewandowski, M. « Extension of a two-site transient kinetic model of TiO₂ deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies ». Applied Catalysis B: Environmental, V. 45, (2003), pp. 223-238.
99. Blake, D.M., Maness, P.C., Huang, Z. and Jacoby, W.A. « Application of the photocatalytic chemistry of TiO₂ to disinfection and the killing of cancer cells ». Separation and Purification Methods, V. 28, N°1, (1999), pp. 1-50.
100. Ameta, S.C., Ameta, R., Vardia, J. and Ali, Z. « Photocatalysis: a frontier of photochemistry ». Journal of Indian Chemical Society, V. 76, (1999), pp. 281-287.
101. Tanaka, K., Capule, M. and Hisanaga, T. « Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action ». Chemical Physics Letters, V. 187, (1991), pp. 73-76.
102. Yamazaki, S., Matsunaga, S. and Hori, K. « Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets ». Water Research, V. 35, (2001), pp. 1022-1028.
103. Rasaiah, J., Hubbard, J., Rubin, R. and Lee, S.H. « Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping ». Journal of Physical Chemistry, V. 94, (1990), pp. 652-662.
104. Yuksel, I. « Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO₂: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration ». Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V. 96, (1996), pp. 175-180.
105. Rothenberger, G., Moser, J., Gratzel, M., Serpone, N. and Sharma, D.K. « Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles ». Journal of American Chemical Society, V. 107, (1985), pp. 8054-8059.

106. Cunningham, J. and Sedlak, P. « Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 77, (1994), pp. 255-263.
107. Brezova, V. and Blazkova, A. « Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibers ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 109, (1997), pp. 177-183.
108. Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O. and Bouchy, M. « Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process ». *Dyes and Pigments*, V. 49, (2001), pp. 117-125.
109. Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, H., Bollinger, J.C. and Baudu, M. « Removal of Sulfacid Pink from an Aqueous Stream by Adsorption onto Surfactant Modified Ti-Pillared Montmorillonite ». *Environmental Technology*, V. 23, (2002), pp. 405-411.
110. Abdelouahab, C., Ait Amar, H., Obrotenov, T.Z. et Gaid, A. « Caractérisations physico-chimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du nord ouest algérien ». *Journal of analysis*, V. 229, (1988), pp. 15-20.
111. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezig, A. et Ghribi, D. « Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactifs ». *Journal of Algerian Chemical Society*, V. 8, (1998), pp. 57-66.
112. Grim, R.E. « Applied clay mineral ». Edition McGraw-Hill book company, INC, New York, Toronto, London, (1962), pp. 7-23.
113. Liu, Y., Murata, K., Hanaoka, T., Inaba, M. and Sakanishi, K. « Syntheses of new peroxo-polyoxometalates intercalated layered double hydroxides for propene epoxidation by molecular oxygen in methanol ». *Journal of Catalysis*, V. 248, (2007), pp. 277-287.
114. Hsu, P. H. and Bates, T.F. « Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides ». *Journal of analysis*, V. 5, (1964), pp. 33-749.
115. Liu, P., Wang, H., Feng, Z., Ying, P. and Li, C. « Direct immobilization of self-assembled polyoxometalate catalyst in layered double hydroxide for heterogeneous epoxidation of olefins ». *Journal of Catalysis*, V. 256, (2008), pp. 345-348.
116. Déraoui, A. et Dilmi, M. « Etude de dégradation photocatalytique de fenithion avec la bentonite pontée par TiO₂ ». Mémoire d'Ingénieur d'Etat. Université de Blida, (2001).
117. Lahodny-Sarc, O. and Khalaf, H. « Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-Pillared clays ». *Applied Clay Science*, V. 8, (1994), pp. 405-415.

118. Khalaf, H., Bouras, O. and Perrichon, V. « Synthesis and characterization of Al-Pillared and Cationic Surfactant Modified Al-Pillared Algerian bentonite ». *Microporous Materials*, V. 8, (1997), pp. 141-150.
119. Khalaf, H., Bouras, O. and Houari, M. « Adsorption of Phenolic Compounds by Surfactant Modified Al-Pillared bentonite ». *Toxicology & Environmental Chemistry*, V. 70, (1999), pp. 221-229.
120. Bouras, O., Houari, M. and Khalaf, H. « Using of Surfactant Modified Fe-Pillared Bentonite for the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Stream ». *Environmental Technology*, V. 22, (2001), pp. 69-75.
121. Houari, M., Tabet, D., Saidi, M., Pichat, P. and Khalaf, H. « The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr- and Ti/Zr-Pillared Bentonites as Photocatalysts ». *American journal of applied sciences*, V. 2, (2005), pp. 1136-1140.
122. Tabet, D., Saidi, M., Houari, M., Pichat, P. and Khalaf, H. « Fe-Pillared Clay as Fenton-type Heterogeneous Catalyst for Cinnamic Acid Degradation ». *Journal of Environmental Management*, V. 80, (2006), pp. 342-346.
123. Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L. and David, B. « Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye ». *Applied Clay Science*, V. 44, (2009), pp. 201–205.
124. Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L. and David, B. « Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II. Photocatalytic degradation of a textile azo dye ». *Applied Clay Science*, V. 45, (2009), pp. 98–104.
125. Ouidri, S. and Khalaf, H. « Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO₂-pillared clays ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 207, (2009), pp. 268–273.
126. Issaadi, R., Garin, F., Chitour, C. and Maire, G. « Catalytic behavior of combined Palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons ». *Applied Catalysis A: General*, V. 207, (2001), pp. 323-332.
127. Issaadi, R. and Garin, F. « Catalytic behaviour of acid catalysts supported palladium: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part II: kinetic study ». *Applied Catalysis A: General*, V. 243, (2003), pp. 367–377.
128. Bouchenafa-sayeb, N., Issaadi, R., and Grange, P. « Hydroconversion of n-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-Pillared montmorillonite, Pd/Sulfated zirconia and Pd/alumina ». *Applied Catalysis A: General*, V. 259, (2004), pp. 9-15.
129. Naceur, M. W., Ait Messaoudène, N., Mégalti, S. and Khélifa, A. « Organic matter adsorption on montmorillonite pillared by an organophile complex for

- tangential microfiltration through a ZrO_2 - TiO_2 inorganic membrane ». *Desalination*, V. 168, (2004), pp. 253-258.
130. Issaadi, R., Garin, F. and Chitour, C. « Study of the acid character of some palladium-modified pillared clay catalysts: Use of isopropanol decomposition as test reaction ». *Catalysis Today*, V. 113, (2006), pp. 166–173.
131. Issaadi, R., Garin, F. and Chitour, C. « Palladium-sulfated zirconium pillared montmorillonite Catalytic evaluation in light naphta hydroisomerization reaction ». *Catalysis Today*, V. 113 (2006), pp. 174-177.
132. Sterte, J. « Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite ». *Clay and Clay Minerals*, V. 34, (1986), pp. 658-664.
133. Yamanaka, S. « Preparation and properties of titanium pillared clay ». *Materials Chemistry and Physics*, V. 7, (1987), pp. 87-101.
134. Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K. and Hattori, T. « Highly hydrophobic TiO_2 pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 67, (2004), pp. 143-150.
135. Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K. and Hattori, T. « Effect of surface hydrophobicity of TiO_2 -pillared clay on adsorption and photocatalysis of gaseous molecules in air ». *Applied Catalysis A: General*, V. 260, (2004), pp. 47-53.
136. Huang, F. C., Lee, J. F., Lee, C. K. and Chao, H. P. « Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 239, (2004), pp. 41-47.
137. Jagtap, N. and Ramaswamy, V. « Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays ». *Applied Clay Science*, V. 33, (2006), pp. 89-98.
138. Binitha, N. N. and Sugunan, S. « Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 93, (2006), pp. 82-89.
139. Kun, R., Szekeres, M. and Dékány, I. « Photooxidation of dichloroacetic acid controlled by pH-stat technique using TiO_2 /layer silicate nanocomposites ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 68, (2006), pp. 49-58.
140. Kun, R., Mogyorósi, K. and Dékány, I. « Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO_2 /montmorillonite nanocomposites ». *Applied Clay Science*, V. 32, (2006), pp. 99-110.
141. Sun, S., Jiang, Y., Yu, L., Li, F., Yang, Z., Hou, T., Hu, D. and Xia, M. « Enhanced photocatalytic activity of microwave treated TiO_2 pillared montmorillonite ». *Materials Chemistry and Physics*, V. 98, (2006), pp. 377-381.

142. Belkhadem, F., Clacens, J. M., Bengueddach, A. and Figueras, F. « Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from two different bentonites ». *Applied Catalysis A: General*, V. 298, (2006), pp. 188-193.
143. Xiuqin, O., Junping, M., Qimin, W. and Junmei, Y. « Enhanced Photoactivity of Layered Nanocomposite Materials Containing Rare Earths, Titanium Dioxide and Clay ». *Journal of Rare Earths*, V. 24, (2006), pp. 251-254.
144. Yuan, P., Yin, X., He, H., Yang, D., Wang, L. and Zhu, J. « Investigation on the delaminated-pillared structure of TiO₂-PILC synthesized by TiCl₄ hydrolysis method ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 93, (2006), pp. 240-247.
145. Liu, S., Yang, J. H. and Choy, J. H. « Microporous SiO₂-TiO₂ nanosols pillared montmorillonite for photocatalytic decomposition of methyl orange ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 179, (2006), pp. 75-80.
146. Arfaoui, J., Khalfallah Boudali, L. and Ghorbel, A. « Vanadia-doped titanium-pillared clay: Preparation, characterization and reactivity in the epoxidation of allylic alcohol (E)-2-hexen-1-ol ». *Catalysis Communications*, V. 7, (2006), pp. 86-90.
147. Khalfallah Boudali, L., Ghorbel, A. and Grange, P. « SCR of NO by NH₃ over V₂O₅ supported sulfated Ti-pillared clay: Reactivity and reducibility of catalysts ». *Applied Catalysis A: General*, V. 305, (2006), pp. 7-14.
148. Liu, J., Li, X., Zuo, S. and Yu, Y. « Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites ». *Applied Clay Science*, V. 37, (2007), pp. 275-280.
149. Daniel, L. M., Frost, R. L. and Zhu, H. Y. « Synthesis and characterisation of clay-supported titania photocatalysts ». *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 316, (2007), pp. 72-79.
150. Li, G., Zhao, X.S. and Ray, M. B. « Advanced oxidation of orange II using TiO₂ supported on porous adsorbents: The role of pH, H₂O₂ and O₃ ». *Separation and Purification Technology*, V. 55, (2007), pp. 91-97.
151. Zhao, X., Quan, X., Chen, S., Zhao, H. M. and Liu, Y. « Photocatalytic remediation of γ -hexachlorocyclohexane contaminated soils using TiO₂ and montmorillonite composite photocatalyst ». *Journal of Environmental Sciences*, V. 19, (2007), pp. 358-361.
152. Belessi, V., Lambropoulou, D., Konstantinou, I., Katsoulidis, A., Pomonis, P., Petridis, D. and Albanis, T. « Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 73, (2007), pp. 292-299.
153. Ding, X., An, T. Li, G., Zhang, S., Chen, J., Yuan, J., Zhao, H., Chen, H., Sheng, G. and Fu, J. « Preparation and characterization of hydrophobic TiO₂ pillared

- clay: The effect of acid hydrolysis catalyst and doped Pt amount on photocatalytic activity ». *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 320, (2008), pp. 501-507.
154. Zhang, G., Ding, X., He, F., Yu, X., Zhou, J., Hu, Y. and Xie, J. « Preparation and photocatalytic properties of TiO₂-montmorillonite doped with nitrogen and sulfur ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 69, (2008), pp. 1102-1106.
155. Arfaoui, J., Khalfallah Boudali, L., Ghorbel, A. and Delahay, G. « Influence of the nature of titanium source and of vanadia content on the properties of titanium-pillared montmorillonite ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 69, (2008), pp. 1121-1124.
156. Daniel, L. M., Frost, R. L. and Zhu, H. Y. « Laponite-supported titania photocatalysts ». *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 322, (2008), pp. 190-195.
157. Hernández, W. Y., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Moreno, S. and Molina, R. « Acidity characterization of a titanium and sulfate modified vermiculite ». *Materials Research Bulletin*, V. 43, (2008), pp. 1630-1640.
158. Ökte, A. N. and Sayınsöz, E. « Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts ». *Separation and Purification Technology*, V. 62, (2008), pp. 535-543.
159. An, T., Chen, J., Li, G., Ding, X., Sheng, G., Fu, J., Mai, B. and O'Shea, K. E. « Characterization and the photocatalytic activity of TiO₂ immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts: Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209) ». *Catalysis Today*, V. 139, (2008), pp. 69-76.
160. Ng, E. P. and Mintova, S. « Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 114, (2008), pp. 1-26.
161. Centi, G. and Perathoner, S. « Catalysis by layered materials: A review ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 107, (2008), pp. 3-15.
162. Zhang, W.H., Guo, X.D., He, J. and Qian, Z.Y. « Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation ». *Journal of the European Ceramic Society*, V. 28, (2008), pp. 1623-1629.
163. Melero, J. A., Iglesias, J., Sainz-Pardo, J., de Frutos, P. and Blázquez, S. « Agglomeration of Ti-SBA-15 with clays for liquid phase olefin epoxidation in a continuous fixed bed reactor». *Chemical Engineering Journal*, V. 139, (2008), pp. 631-641.
164. Yang, X., Zhu, H., Liu, J., Gao, X., Martens, W. N., Frost, R. L., Shen, Y. and Yuan, Z. « A mesoporous structure for efficient photocatalysts: Anatase nanocrystals attached to leached clay layers ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 112, (2008), pp. 32-44.

165. Law, H. Y., Kung, M. C. and Kung, H. H. « Low temperature NO_x removal from diesel exhaust by coupling ethylene glycol reforming with SCR ». *Catalysis Today*, V. 136, (2008), pp. 40-45.
166. Belkhadem, F., Maldonado, A., Siebenhaar, B., Clacens, J. M., Perez Zurita, M. J., Bengueddach, A. and Figueras, F. « Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange ». *Applied Clay Science*, V. 39, (2008), pp. 28-37.
167. Bineesh, K.V., Cho, D.R., Kim, S.Y., Jermy, B.R. and Park, D.W. « Vanadia-doped titania-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S ». *Catalysis Communications*, V. 9, (2008), pp. 2040-2043.
168. Arfaoui, J., Khalfallah Boudali, L., Ghorbel, A. and Delahay, G. « Vanadium supported on sulfated Ti-pillared clay catalysts: Effect of the amount of vanadium on SCR-NO by NH₃ activity ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 174, (2008), pp. 1263-1266.
169. Arfaoui, J., Khalfallah Boudali, L., Ghorbel, A. and Delahay, G. « Effect of vanadium on the behaviour of unsulfated and sulfated Ti-pillaredclay catalysts in the SCR of NO by NH₃ ». *Catalysis Today*, V. 142, (2009), pp. 234–238.
170. Na, P., Zhao, B., Gu, L., Liu, J. and Na, J. « Deep desulfurization of model gasoline over photoirradiated titanium-pillared montmorillonite ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 70, (2009), pp. 1465–1470.
171. Bineesh, K. V., Kim, S. Y., Jermy, B. R. and Park, D. W. « Catalytic performance of vanadia-doped titania-pillared clay for the selective catalytic oxidation of H₂S ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 15, (2009), pp. 207-211.
172. Khalfallah Boudali, L., Ghorbel, A. and Grange, P. « Characterization and reactivity of WO₃-V₂O₅ supported on sulfated titanium pillared clay catalysts for the SCR-NO reaction ». *C. R. Chimie*, V. 12, (2009), pp. 779-786.
173. Kameshima, Y., Koike, T., Isobe, T., Nakajima, A. and Okada, K. « Effect of the SiO₂/TiO₂ ratio on the solid acidity of SiO₂-TiO₂/montmorillonite composites ». *Materials Research Bulletin*, V. 44, (2009), pp. 1906-1909.
174. Kameshima, Y., Yoshizawa, A., Nakajima, A. and Okada, K. « Solid acidities of SiO₂-TiO₂/montmorillonite composites synthesized under different pH conditions ». *Applied Clay Science*, V. 46, (2009), pp. 181-184.
175. Kameshima, Y., Tamura, Y., Nakajima, A. and Okada, K. « Preparation and properties of TiO₂/montmorillonite composites ». *Applied Clay Science*, V. 45, (2009), pp. 20-23.
176. Chmielarz, L., Piwowarska, Z., Kuśtrowski, P., Gil, B., Adamski, A., Dudek, B. and Michalik, M. « Porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars and modified with transition metals as catalysts for the DeNO_x process ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 91, (2009), pp. 449-459.

177. Kibanova, D., Trejo, M., Destailats, H. and Cervini-Silva, J. « Synthesis of hectorite–TiO₂ and kaolinite–TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants ». *Applied Clay Science*, V. 42, (2009), pp. 563-568.
178. Liu, J., Dong, M., Zuo, S. and Yu, Y. « Solvothermal preparation of TiO₂/montmorillonite and photocatalytic activity ». *Applied Clay Science*, V. 43, (2009), pp. 156-159.
179. Nikolopoulou, A., Papoulis, D., Komarneni, S., Tsolis-Katagas, P., Panagiotaras, D., Kacandes, G. H., Zhang, P., Yin, S. and Sato, T. « Solvothermal preparation of TiO₂/saponite nanocomposites and photocatalytic activity ». *Applied Clay Science*, V. 46, (2009), pp. 363-368.
180. Chmielarz, L., Gil, B., Kuśtrowski, P., Piwowarska, Z., Dudek, B. and Michalik, M. « Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica–titania pillars—synthesis and characterization ». *Journal of Solid State Chemistry*, V. 182, (2009), pp. 1094-1104.
181. Park, K. W., Jung, J. H., Kim, J. D., Kim, S. K. and Kwon, O. Y. « Preparation of mesoporous silica-pillared H⁺-titanosilicates ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 118, (2009), pp. 100-105.
182. Dvininov, E., Popovici, E., Pode, R., Cochechi, L., Barvinschi, P. and Nica, V. « Synthesis and characterization of TiO₂-pillared Romanian clay and their application for azoic dyes photodegradation ». *Journal of Hazardous Materials*, V. 167, (2009), pp. 1050-1056.
183. Ooka, C., Iida, K., Harada, M., Hirano, K. and Nishi, Y. « Prevention of photocatalytic deterioration of resins using TiO₂ pillared fluoromica ». *Applied Clay Science*, V. 42, (2009), pp. 363-367.
184. Mao, H., Li, B., Li, X., Yue, L., Xu, J., Ding, B., Gao, X. and Zhou, Z. « Facile synthesis and catalytic properties of titanium containing silica-pillared clay derivatives with ordered mesoporous structure through a novel intra-gallery templating method ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 130, (2010), pp. 314-321.
185. Arfaoui, J., Khalfallah Boudali, L. and Ghorbel, A. « Catalytic epoxidation of allylic alcohol (E)-2-Hexen-1-ol over vanadium supported on unsulfated and sulfated titanium pillared montmorillonite catalysts: Effect of sulfate groups and vanadium loading ». *Applied Clay Science*, V. 48, (2010), pp. 171-178.
186. Huang, Q., Zuo, S. and Zhou, R. « Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 95, (2010), pp. 327-334.

187. Manova, E., Aranda, P., Martín-Luengo, M. A., Letaïef, S. and Ruiz-Hitzky, E. « New titania-clay nanostructured porous materials ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 131, (2010), pp. 252-260.
188. Guida, S., Fushan, Y., Huihua, Z. and Zhonghui, L. « Synthesis and Properties of Cross-Linked Hydroxy-Titanium Bentonite ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 31, (1987), pp. 649-658.
189. Yoneyama, H., Haga S. and Yamanaka S. « Photocatalytic activities of microcrystalline titania incorporated in sheet silicates of clay ». *Journal of Physical Chemistry*, V. 93, (1989), pp. 4833-4837.
190. Del Castillo, H. L., Gil, A. and Grange, P. « Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonites ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 58, (1997), pp. 1053-1062.
191. Long, R. Q. and Yang, R. T. « Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V_2O_5 doped TiO_2 pillared clay catalysts ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 24, (2000), pp. 13-21.
192. Valverde, J.L., Sanchez, P., Dorado, F., Molina, C.B. and Romero, A. « Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent ». *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 54, (2002), pp. 155-165.
193. Li, J., Chen, C., Zhao, J., Zhu, H. and Orthman, J. « Photodegradation of dye pollutants on TiO_2 nanoparticles dispersed in silicate under UV-VIS irradiation ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 37, (2002), pp. 331-338.
194. Lee, D. K., Kim, S. C., Kim, S. J., Kim, J. K., Kang, J. K., Kim, D. S. and Oh, S. S. « Preparation of iron-doped titania-pillared clays and their application to selective catalytic reduction of NO with ammonia ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 142, (2002), pp. 895-902.