

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de *Master*

En : *Chimie*

Option : *Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Par : *Benfodil taous*

**THEME**

**OXYDATION D'UN ALCOOL SECONDAIRE EN  
PRESENCE DE FER SUR DIFFERENT SUPPORT  
ALUMINO-SILICATE**

*Soutenu le 10/10/2010, devant le jury composé de :*

*Mr B. BOUZID*

*maitre de conférences*

*Président*

*M<sup>me</sup> N. SALHI*

*maitre de conférences*

*Examinatrice*

*M<sup>me</sup> O. MOHHAMEDI*

*Professeur*

*Directrice de thèse*

*Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire*

**2010**

## Remerciements

*Je remercie dieu tout puissant pour m'avoir donné courage et volonté pour terminer ce travail.*

*Ce travail qui a été réalisé au laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida, sous la direction de professeur Madame O.Mohammedi, et Monsieur L.Benatallah, attacher de recherche.*

*Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, pour avoir toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tous les moyens qu'elle a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail. Je remercie vivement Monsieur L.Benatalah pour son soutien scientifique précieux et tous les conseils qu'il a pu me fournir pendant toute la durée de cette thèse. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Avec son enthousiasme et son dynamisme, j'ai appris que la recherche est faite de plaisir, d'envie et de curiosité. De plus, je le remercie pour son investissement quotidien dans son travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur B.Bouزيد maître de conférence, qui ma fait l'honneur de présider la commission d'examen.*

*Je remercie vivement, Madame N.Salhi, maître de conférence à l'université de Blida pour l'honneur qu'elle ma fait d'examiner ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à tous les chercheurs du laboratoire, pour leur soutien. Particulièrement à : S.sabour, H.Douba, M.Talbi.*

*Enfin, je tiens à remercier mes parents, ma famille, mes amis et en particulier, ZINEB, HASSEN, IBTISSEM, ZAKIA et FZ qui m'ont tous soutenue et encouragée.*

## Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation de matériau à base d'une montmorillonite intercalée au fer simple et mixte avec l'aluminium, à différents rapports :

\* Fe/Agile (2, 5, 10 et 20mmol/g).

\* Fe/Al (0.0, 0.2, 0.6, 1.0, 2.0 et 5.0 mmol/mmol).

L'examen par la spectrophotométrie UV-Visible de différentes solutions montre que le temps de vieillissement à un effet notoire sur le déplacement des bandes d'adsorption. En effet, plus le temps est important plus la bande se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde, cela vérifie la formation d'autres espèces polymériques.

La caractérisation des matériaux obtenus par la spectroscopie Infra Rouge, explique les différentes transformations effectuées dans la structure de l'argile.

Les différents précurseurs ont été testés dans une réaction d'oxydation de phenyl-1propanol-1 en présence de peroxyde d'hydrogène, sous une atmosphère inerte ( $N_2$ ), conduit à la formation d'une cétone.

*Mots clés : argile, fer, oxydation, alcool secondaire*

### **Abstract**

In this work, we investigated the preparation and characterization of materials based on montmorillonite clay intercalated with iron simple and mixed with aluminium in various reports:

\*iron/Clay (2, 5, 10 and 20 mmol/g).

\*iron /aluminium (0.0, 0.2, 0.6, 1.0, 2.0 and 5.0 mmol/mmol).

A review by UV-Visible spectrophotometry different solutions shows that the aging time to a noticeable effect on the movement of bungs adsorption. Indeed, more time is more important bands move to longer wavelengths; it checks the formation of other polymeric species.

The characterization of materials obtained by IR spectroscopy, explains the various changes made in the structure of the clay.

The different precursors were tested in an oxidation reaction of phenyl-1propanol-1 in the presence of hydrogen peroxide, in an inert atmosphere (N<sub>2</sub>), led to the formation of a ketone.

***Keywords:*** clay, iron, oxidation, secondary alcohol

---

## المخلص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير و دراسة خصائص المونتموريونيت التي تم تعميدها بواسطة متعدد الايونات الموجبة للحديد و الحديد- ألمنيوم بمختلف النسب المولية :

\*حديد\غضار (2,5,10 و 20 ميلمول\غ) .

\* حديد\ألمنيوم (0.0, 0.2, 0.6, 1.0, 2.0 و 5.0 ميلمول\ ميلمول) .

دل تتبع مختلف المحاليل بواسطة الاشعة فوق البنفسجية- المرئية خلال مرحلة النكوين علي ان الوقت له تاثير ملحوظ علي حركة انتقال الموجات الممتصة . حيث اثبت أنه كلما زادت المدة الزمنية كلما كان الانتقال الي الموجات الاطول هاما , و هذا ما يثبت تشكل المتماثرات .

دراسة خصائص المواد التي تم الحصول عليها بتقنية الاشعة تحت الحمراء سهل لنا تفسير مختلف التغيرات التي ادخلت على هيكل حبيبات الغضار .

وفي الأخير تم اختبار مختلف المركبات المتحصل عليها في تفاعل أكسدة الفينيل-1بربانول-1 في وجود فوق أكسيد- هيدروجين تحت ضغط الأوزون ادى الي تشكيل الكيتون .

## ***LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES***

Figure I.1: Représentation schématique d'un feuillet d'une montmorillonite.

Figure I.2 : Schéma du principe de pontage d'une argile purifiée.

Figure II.1 : organigramme de la purification de la bentonite.

Figure II.2 : Procédure expérimentale pour préparer une argile pontée au fer.

Figure II.3 : Procédure expérimentale pour préparer une argile pontée au fer-aluminique.

Figure II.4 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de phenyl-1propanol-1.

Figure II.5 : montage de la réaction d'oxydation de phenyl-1propanol-1.

Figure III.1 : courbe représentative de la variation des bandes d'absorption de la solution polymérique en fonction du temps Fe/Argile=5mmol/g.

Figure III.2 : le logarithme népérien de la longueur d'onde en fonction du temps

Figure III.3: l'inverse de la longueur d'onde en fonction du temps

Figure III.4: l'inverse du carré de la longueur d'onde en fonction du temps

Figure III.5 : courbe représentative de la variation des bandes d'absorption des différentes solutions pontantes mixtes.

Figure III.6 : le logarithme népérien de la longueur d'onde en fonction du temps de différents rapports.

Figure III.7 : l'inverse de la longueur d'onde en fonction du temps de différents rapports.

Figure III.8 : l'inverse du carré de la longueur d'onde en fonction du temps de différents rapports.

Figure III.9 : courbe représentative de la variation des bandes d'absorption des solutions pontantes mixte et simple.

Figure III.10 : Spectre IR-IRTF de l'argile brute.

Figure III.11: Spectre IR-IRTF de l'argile purifiée.

Figure III.12: Spectre IR-IRTF de l'argile pontée au fer.

Figure III.13 : Spectre IR-IRTF de l'argile pontée au fer-aluminium.

Figure III.14 : Spectre IR-IRTF de l'argile pontée à l'aluminium.

Figure III.15 : Spectre DRX de la bentonite brute et purifiée.

Figure III.16: Spectres DRX des échantillons pontés au fer.

Figure III.17: Spectres DRX des échantillons pontés au fer-aluminium.

Figure III.18 : Exemple de chromatogramme.

Tableau III.1 : La variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante Fe/Argile = 5mmol/g.

Tableau III.2 : comparaison des résultats de l'étude cinétique.

Tableau III.3 : Déplacement des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante Fe/Al = 0.2, 1 et 5 mmol/mmol.

Tableau III.4 : comparaison des résultats de l'étude cinétique des différents rapports Fe/Al=0.2, 1 et 5mmol/mmol.

Tableau III.5 : La variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante : Fe/Argile = 5mmol/g et Fe/Al =1mmole/mmmole.

Tableaux III.6 : espaces interlamellaires  $d_{001}$  des argiles étudiées calcinées à 200°C.

Tableaux III.7 : espaces interlamellaires  $d_{001}$  des argiles étudiées calcinées à 300°C.

Tableau III.8: Résultats de l'étude catalytique de l'oxydation de phenyl-1propanol-1 (échantillon simple).

Tableau III.9 : Résultats de l'étude catalytique de l'oxydation de phenyl-1propanol-1 (échantillons mixtes).

**Abréviations utilisées**

MMT-Na : Montmorillonite sodique.

MMT-Fe : Montmorillonite intercalée au fer.

MMP-Fe : Montmorillonite pontée au fer.

MMT-Fe-Al : Montmorillonite intercalée au fer-Aluminium.

MMP-Fe-Al : Montmorillonite pontée au fer-Aluminium.

MMP-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Montmorillonite pontée par des oxydes ferriques.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : peroxyde d'hydrogène.

DRX : Diffraction des rayons X.

---

---

**SOMMAIRE**

<i>Introduction</i> .....	1
 <i>Chapitre I : étude bibliographique</i>	
I.1 généralités sur les argiles .....	2
I.2 Argile à piliers .....	3
I.3 Préparation des argiles pontées.....	3
I.4 acidité des argiles .....	6
I.5 Oxydation des alcools.....	6
I.5.1. L'oxydation des alcools en présence du fer .....	6
I.5.2 L'oxydation des alcools en présence d'argile pontée .....	7
<i>Bibliographie</i> .....	8
 <i>Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs</i>	
II-1- Introduction.....	12
II-2- préparations des catalyseurs .....	12
II-2-1 purification de la bentonite .....	12
II-2-2 Préparation des solutions pontantes.....	15
II-2-2-1 préparation des solutions polyhydroxy-ferrique.....	15
II-2-2-2 Préparation des solutions polyhydroxy-ferrique aluminique .....	15
II-2-3 préparation de l'argile à piliers.....	16
II-2-3-1 préparation de l'argile à piliers au fer (MMP-Fe).....	16
II-2-3-2 préparation de l'argile à pilier au fer –aluminium (MMP-Fe-Al).....	16
II-3 traitement thermique.....	17
II-4 Techniques de caractérisations des catalyseurs préparés .....	20
II-5 Analyse des produits de réaction .....	21
II-5-1 Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG).....	21
II-6 Appareillages et conditions opératoires.....	21
<i>Bibliographie</i> .....	24

---

**Chapitre III : Résultats et discussions**

III-1- UV Visible de la solution pontante .....	25
III-1-1 UV Visible de la solution polyhydroxy – ferrique.....	25
III-1-2 UV Visible de la solution polyhydroxy aluminique– ferrique .....	30
III-2-résultats de spectroscopie infrarouge.....	37
III.3.Diffraction des rayons x.....	42
III.3.1.Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer.....	43
III.3.2.Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer -aluminium.....	44
III-4- testes catalytiques.....	46
III-4-1-conduit de la réaction.....	46
III-4-2-Résultats de l'analyse chromatographie.....	47
III-4-3-Mécanisme de l'oxydation de phenyl-1propanol-1.....	48
<i>Bibliographie</i> .....	51
<b>Conclusion générale</b> .....	52

---

## *Introduction générale*

---

## ***Introduction***

La réaction catalytique oxydative est un procédé largement utilisé pour la transformation des composés organique. La conversion des alcools, Par ce procédé. Trouve un intérêt constant dans la synthèse organique [1].

L'importance de cette réaction est liée aux produits résultants (acides carboxyliques, aldéhydes ...etc.). Ces composés constituent, des intermédiaires intéressants, au cours de la préparation de plusieurs composés comme les parfums les vitamines et les médicaments [1.2].

Les catalyseurs homogènes ont l'inconvénient d'exiger une étape de séparation difficile pour leur récupération et/ou élimination à la fin de la réaction .pour les catalyseurs hétérogènes, il suffit une simple filtration.

Divers solides, parmi les quels les aluminosilicates comme les argiles pontées ont attiré l'attention, par leurs propriétés catalytiques testées dans une large gamme de réactions (grande surface spécifique, grande capacité d'échange d'ion et une grande sélectivité).

Notre travail a pour but la valorisation des argiles du pays, très abondantes, en les utilisant dans la catalyse comme support, à la place de zéolite et du charbon.

Il s'agit de modifier de la structure de la montmorillonite en intercalant des polycations hydroxy métalliques, afin de créer des pores, d'élargir la distance basaie, et d'augmenter la surface spécifique.

Ce manuscrit est organisé en de deux parties :

Le premier fait référence aux connaissances bibliographiques actuelles sur les argiles ainsi que de leurs applications.

La seconde concerne la préparation des supports à base d'une bentonite, leurs applications dans la réaction d'oxydation des alcools.

Au cours de la préparation, les différentes solutions pontantes ont été suivies par une étude spectroscopique infrarouge IR, diffraction des rayons x, UV-Visible et Chromatographie.

Enfin, les catalyseurs ainsi obtenus Fe- et (Fe-Al)-Argiles sont testés dans la réaction d'oxydation de phenyl-1propanol-1 par le peroxyde d'hydrogène.

---

*Chapitre I*  
*Étude bibliographique*

---

### I.1. Généralité sur les argiles :

Les argiles sont des matériaux à usages multiples, utilisées [3], dans les sites de stockage de déchets, et notamment de déchets nucléaires car les sméctites présentent la propriété d'adsorber les cations venus des solutions aqueuses. Ils sont parmi les minéraux les plus étudiées en terme de structure (compris les radionucléides: Millot 1963, Brindley 1980, Inoue 1984... etc.). [4].

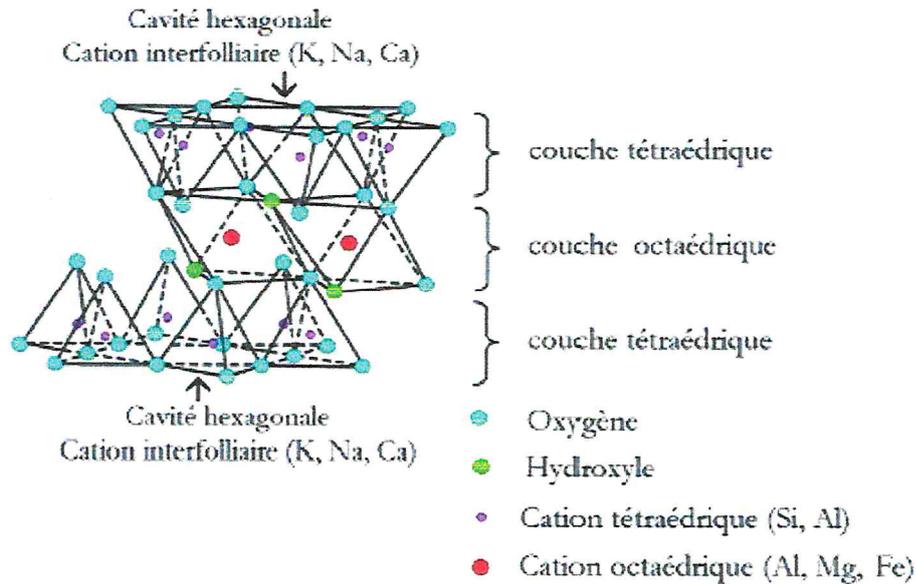
L'argile est généralement un mélange de phases solides de composition diverses et, de niveaux argileux responsables de ses propriétés [5] :

- la bonne disponibilité.
- la capacité d'échange cationique élevée.
- le grand pouvoir gonflant dans certains liquides et en particulier l'eau.

L'argile qui fait l'objet de notre travail est connue sous le nom de « bentonite ». Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile montmorillonite (famille des smectites) notre choix s'est porté sur cette argile riche en montmorillonite, du fait de ses propriétés particulières, à fixer de nombreuses substances [6.7], surtout sa disponibilité en Algérie, son prix de revient et la simplicité de son utilisation.

Ce sont des minéraux phyliteux dont l'unité structurale est composée des feuillets. Chaque feuillet est constitué par un empilement articulé de couche octaédrique  $Al_2O_3$  et/ou tétraédrique  $SiO_4$ .

Le type d'empilement et le nombre de couche dans le feuillet conduisent à une classification des phyllo-silicates lamellaire. On distingue ainsi la famille de la kaolinite résulte de l'empilement d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique (T-O), la famille de la montmorillonite dont le feuillet résulte de deux couches tétraédrique et une octaédrique (T-O-T) Figure I.1. Les feuillets sont liés entre eux par des ponts d'hydrogène qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène du tétraèdre du feuillet adjacent.



**Figure I.1:** Représentation schématique d'un feuillet d'une montmorillonite

## I.2. Argile à piliers:

L'argile pontée constitue une des familles les plus largement étudiées dans les nouveaux groupes de matériaux microporeux développés dans la technologie moléculaire. La préparation de ces solides est venue remplacer une intercalation de l'argile avec des cations de différente nature, dans le but d'obtenir des matériaux microporeux à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [8].

Des agents intercalant de différents types ont été utilisés et rapportés dans la littérature (composés organiques, métaux tris chélates, complexes organométalliques, etc.) .Cependant, leurs inconvénients sont le manque de stabilité thermique et la faible réactivité [9.10.11].

## I.3. Préparation des argiles pontées :

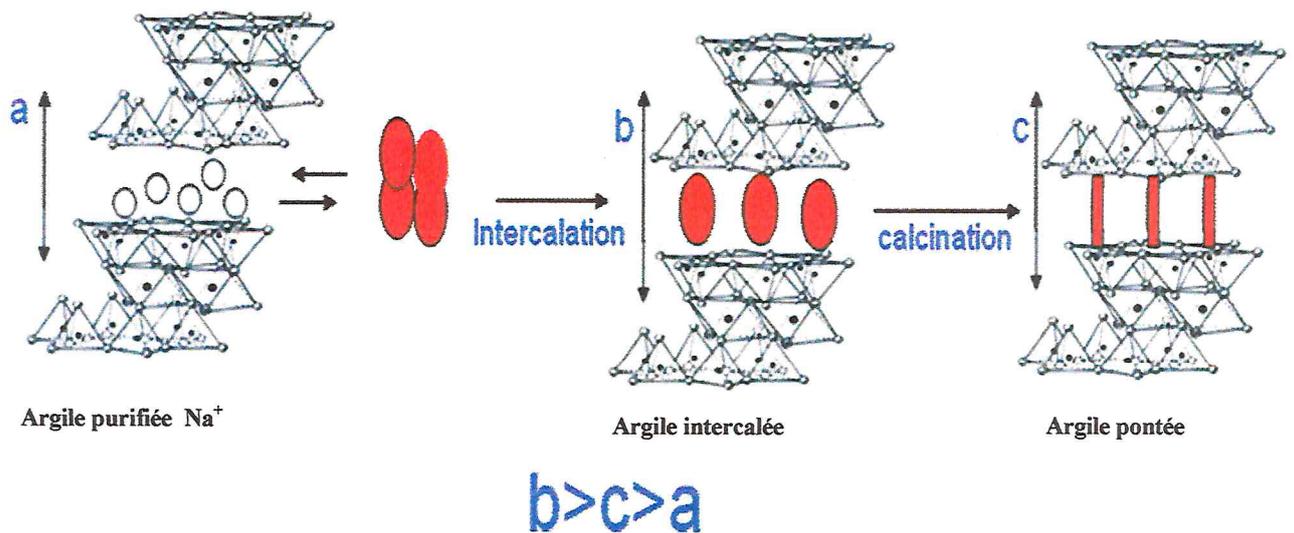
La préparation des argiles pontées avec des polycations métalliques, a été réalisée pour la première fois il y'a une trentaine d'années [12].Le principe consiste en l'introduction des polycations hydroxymétalliques entre les feuillets de l'argile par échange cationique. Les espèces intercalées sont converties après le traitement thermique en faisceaux d'oxydes métalliques par déshydratation et deshydroxylation (Figure I.2).Ces faisceaux d'oxydes, appelés piliers, maintiennent les feuillets séparés de manière permanente, empêchant son effondrement et donnent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface

microporeuse importante et une grande acidité de Lewis et de Bronsted. L'efficacité du pontage dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on peut citer :

-la nature de l'espèce utilisée.

-la solution intercalant (temps et température d'hydrolyse, concentration, vieillissement).

- le lavage, le séchage, les conditions de calcination, et la suspension argileuse ainsi que la nature du sel précurseur.



**Figure I.2 :** Schéma du principe de pontage d'une argile purifiée

Le pontage de la montmorillonite avec les polycations d'aluminium est la plus employée, parce que la chimie de l'aluminium est très bien connue et sa polymérisation mieux comprise que celle des autres cations [13]. En effet, l'intercalation de l'argile avec des polymères d'aluminium a été étudiée par l'analyse DRX [14] et des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à température ambiante et après calcination à 500°C sont obtenus.

L'analyse RMN, montre que le polymère  $Al_{13}$  inséré dans les argiles est bien défini avant pontage, dans lequel l'ion Keggin de formule chimique brute  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  est identifié [15]. D'autres polycations de métaux (Cr, Zr, Fe, Al, Si, Mg...etc.) ont été également étudiés et rapportés dans la littérature [16-18].

MAYER et al [19], étudié l'effet de plusieurs paramètres de la préparation des argiles pontées, tels la température de l'intercalation, la concentration de complexe et la température de calcination. L'espacement basal après la calcination à 450°C atteint la valeur de 17.1 Å.

Dans un autre travail mené par Heylen [20] où le carbonate de sodium anhydre a été ajouté lentement comme poudre à une solution de nitrate de fer, l'argile est intercalée et calcinée à 400°C durant 3h. Le solide préparé par ce procédé a une surface spécifique de 95m<sup>2</sup>/g et une distance interfoliaire de 25.6°A.

De son côté Carriazo [21] a utilisé deux argiles de Colombie. L'effet du rapport (Fe/argile) a été étudié. Les argiles ont été séchées à 80°C et calcinées à 400°C. Cet auteur a obtenu des solides avec des espacements basaux de 10-15°A et une surface spécifique de 149-160m<sup>2</sup>/g.

Bakas et al [22] ont préparé une montmorillonite pontée au fer et aluminium en utilisant une solution intercalant contenant des quantités égales de fer et d'aluminium Fe/Al = 1. Environ 4% en poids d'Al et 17% en poids de fer sont fixés durant l'intercalation. La distance basale résultant (15,6Å) n'est pas élevée et diminue jusqu'à 12,6 Å après calcination à 500°C. Une valeur maximale de la surface spécifique de 127 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> est atteinte.

Carrado et al [23-25] ont étudié l'échange du cation ferrique dans le pilier et dans la structure du micropore de l'argile pontée à l'aluminium. Les résultats obtenus montrent que la montée de température et l'augmentation du temps de vieillissement de la solution intercalant sont tous deux preuves d'un bon pontage. Le matériau obtenu est thermiquement stable jusqu'à 300 °C, alors qu'à 400 °C, un effondrement de la structure est remarqué.

La préparation des solides à piliers mixte a été largement étudiée. En effet, Lenard et al [26-28]. Ont réalisés la préparation des solides à piliers Fe-Al par l'hydrolyse des deux cations. Divers rapports de Fe-Al, sont considérés, ils ont montrés des espacements basaux entre 7.5-19 Å et des surfaces spécifiques de 176-240m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> après calcination à 400°C.

Une montmorillonite pontée au Fe-Al à différents rapports Al/Fe de 0,1 à 2 étudiée et caractérisée, par Zhao et coll [29], présente les distances basales 15,5 à 19,8 Å et des surfaces spécifiques de 170-237m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Mishra et Parida [30-34] ont utilisé des complexes tris nucléaires d'acétate de fer dans le pontage des montmorillonites naturelles et activées aux acides. Jusqu'à 14% en poids de fer sont fixés par l'argile [30], donnant des solides intercalés avec des distances basales de 17-18Å et des surfaces spécifiques de 210-280m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

#### I.4. Acidité des argiles :

Il existe deux sortes d'acidité, l'acidité de Lewis et celle de Bronsted. Elles ont été mises en évidence sur les argiles pontées, par plusieurs méthodes classiques, comme l'adsorption de la pyridine, la thermo désorption de la pyridine et la spectroscopie IR, la deuxième méthode est la meilleure pour l'étude de l'acidité d'une surface, car elle permet de distinguer les sites acides de Lewis de ceux de Bronsted. En effet, L'adsorption de la pyridine sur les sites acide de Lewis, et de Bronsted présente les bandes 1450, 1490, 1578, et 1620  $\text{cm}^{-1}$  et 1490, 1545, 1620, et 1638  $\text{cm}^{-1}$

[35] respectivement. Le traitement d'une argile pontée par une solution acide (surtout les acides inorganiques) améliore sensiblement l'acidité de Brønsted et même de Lewis [36]. La nature de l'argile, ainsi que la nature d'oxyde métallique pontée contribuent à l'augmentation de l'acidité de l'argile d'une façon significative.

#### I.5.Oxydation des alcools :

L'oxydation des alcools, en composés carbonylés est une transformation synthétique fondamentale. Une large variété de réactifs a été développée pour cette importante réaction [37]. Pour des raisons économiques et environnementales, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'oxydation des alcools, à l'aide d'oxydants, tels l'hydroperoxyde de butyle tertiaire et/ou peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseurs homogènes supportés à base des métaux non toxiques et pas chers à fabriquer tels du fer ferrique supporté par la de la bentonite purifiée.

Lors d'une oxydation d'un alcool seul le groupe hydroxyle est concerné.

##### I.5.1. L'oxydation des alcools en présence du fer:

Al-Hayek et Doré [38] ont étudié l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante en présence du fer supporté sur l'alumine et ont montré que la calcination du catalyseur stabilise le fer à la surface.

Liu et al [39] utilisant un complexe octaédrique  $(\text{Fe}(\text{phen})_3)^{2+}$  comme catalyseur pour l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène et montrent son efficacité par rapport à des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (29.5% et 24.5% respectivement de conversion du phénol en 3h, à  $\text{pH}=7$ ,  $40\text{C}^\circ$ ). Ils montrent par UV-visible que l'ajout de peroxyde d'hydrogène à la solution aqueuse

de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  change les ions  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  en  $(\text{Fe}(\text{phen})_3)_3^{3+}$ . Plusieurs solvants ont été utilisés (acétone, cyclohexane), mais la réaction d'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène conduit à un meilleur rendement en milieu aqueux.

#### I.5.2. L'oxydation des alcools en présence d'argile pontée :

Abdellaoui [40] a étudié l'activité catalytique de différentes argiles naturelles comme les sméctites et montmorillonites ou synthétiques comme la laponite, pontées par des espèces aluminiques (Al<sub>13</sub>) ou mixtes (Al-Fe) dans l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante et pression atmosphérique. L'incorporation de ces espèces permet d'augmenter la surface spécifique ainsi que la distance interlamellaire. Les argiles pontées par (Al-Fe) [41], conduisant à l'élimination totale du phénol avec abattement de COT de 90%, sont plus actives que celles pontées par (Al-Cu) (50% d'abattement de COT) [42]. Cet auteur a démontré l'effet bénéfique de l'oxygène ajouté au peroxyde d'hydrogène sur la vitesse d'élimination du phénol et d'abattement du COT, sans toutefois en augmenter la valeur maximale.

Carriazo et coll [43] ont utilisé une argile pontée pour oxyder le phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante. Ils ont montré que les argiles pontées par (Al-Fe) et (Al-Ce-Fe) sont plus actives (55% d'abattement du COT en 4 heures) que celle pontée par Al, (39% d'abattement du COT).

Des catalyseurs à base d'une argile algérienne modifiée, préparés dans notre laboratoire, ont été utilisés dans des réactions d'oxydation des alcools. Le système Mont-Al-Fe/TBHP [44], oxyde de hexanol-1, la conversion ne dépasse pas 30% et la sélectivité en hexanal atteint 50% de la quantité convertie.

La montmorillonite pontée au fer et imprégnée au palladium à 3% est préparée [45]. En absence de palladium, la réaction d'oxydation de l'octanol-2 en présence du système "Mont-Fe/ oxygène moléculaire", a permis d'obtenir l'octanone-2 avec une sélectivité de 100% et un faible taux de conversion (7%). L'introduction de palladium dans les supports Mont-Fe, apporte une amélioration certaine de l'activité catalytique (50% de conversion).

La meilleure conversion de 95% est obtenue en présence des catalyseurs pontés mixte aluminium-chrome [46], La réaction d'oxydation en présence de précurseurs avant calcination (MMT-Cr et MMT-Cr-Al) mène à des conversions de l'ordre de 80% d'alcool avec une sélectivité plus faible en aldéhyde (40%). Cette baisse de sélectivité peut s'expliquer par une acidité plus élevée pour les échantillons non calcinés.

---

**Bibliographie**

- [1] RA-Sheldon, JK Kochi: "metal-catalysed oxydation of organic compound "academic press, new York. 3, 1984.
- [2] Hudelicky.M, "oxydation inorgac chimistry" ACS, Monograph series, American chemical society": Washington, DC, 1990.
- [3] P-Pialy : « Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité » Thèse N°07-2009
- [4] Joseph Fourier de Grenoble spécialité "terre,univers Environnement" réalisé par benoit DUBACQ , « thermodynamique des phyllosilicates de basse température » : de l'approche macroscopique à la simulation atmosphérique, version 1-29AUG 2009.
- [5] Veronique Lenoble « élimination de l'Arsenic pour la production potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrat solides innovants ». Thèse de docteur de l'université de lemoges ,version 1-13oct2006.
- [6] Abdelouahab, c, Ait Amar, H et Gaid A, « intraparticule diffusion of Cd (2) et Zn (2) in bentonique clays » Bull.chim.Fr, N°51987.
- [7] Loannou A, Dimirkoua, Doula M « phosphate sorption by calcium »Anal, vol25 N°B-14, 1994.
- [8] Veronique Lenoble « élimination de l'Arsenic pour la production potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrat solides innovants ». Thèse de docteur de l'université de lemoges version 1-13oct2006.
- [9] Schoonheydt R.A, in: Vanbeekum.Hflanigen, E, Jansen, J, C, (EDS). Introduction to zeolite science and practice, Elsevier, Amesterdam, NL, 1991.
- [10] Carrado K,A,Kostapapas A,Suib S:L,coughlin,R,W,"physical and chemical stabilities of pillared clays containing metal:ion".solid stated ionics Vol.22,1,1986.
- [11] Mitchell IV, (ED), pillared layered structures;current trends and applications ,Elsevier Applied Science ,London,UK,1990.
- [12] J.Shabtai, chim, Ind, vol61, 1979.
- [13] Gil. A et Luis. M, Catal. Rev.Sci. Eng. 42, 2000, Spain.

- [14] Lahav. N, Shani. U et Shabtai. J, « Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium montmorillonite», *Clays Clay Miner*, 26, (1978).
- [15] Plee. D, Borg. F, Gatineau. L et J. J.Fripiat, «High-resolution solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance study of pillared clays», *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1985.
- [16] Schoonheydt, R.A.,. In: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (Eds), «Introduction to Zeolite», *J. Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, NL, 1991.
- [17] Carrado, K. A., Kostapapas, A., Suib, S. L., Coughlin, R. W., «., Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ions». *Solid State Ionics*, Vol. 22, n°1, 1986.
- [18] Mitchell, I.V. (Ed.), *Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications*, Elsevier Applied Science, London, UK. 1990.
- [19] A. Meyer, L. Huerta, and C. de la Cruz, *Ciencia*, 2, 97 (1994).
- [20] I.Heylen.c.Vanhoof,E,f.vANSANT , »preadsorption of organic compounds on Iron oxid-pillared clays » *Microporeus Materials*, vol5,1995.
- [21] JG.Carriazo, E. Guellou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, S. Moreno, « catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays»*Applied Clay Science*, vol. 22, 2003.
- [22] BKAS et AL.; Hasiak, B.; Martin, M.; Couturier, D, «A convenient synthesis of furans» *Synth. Commun* vol. 12, 1982.
- [23] K. A. Carrado, A. Kostapapas, S. L. Suib, and R. W. Coughlin, «Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ion» *Solid State Ionics*, Vol. 22, n°1, 1986.
- [24] K. A. Carrado, S. L. Suib, N. D. Skoularikis, and R. W. Coughlin, «Chromium(III)-doped pillared clays (PILC's) »*Inorg. Chem.*, Vol. 25, n°23, 1986.
- [25] N. D. Skoularikis, R. W. Coughlin, A. Kostapapas, K. A. Carrado, and S. L. Suib., « Catalytic performance of iron(III) and chromium(III) exchanged pillared clays», *Appl. Catal.*, Vol.39, n°1-2, 1988.
- [26] L. Storaro, M.Lenarda, R. Ganzerla, and A. Rinaldi, «Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions» *Microporous Mater.*, Vol.6, n°2, 1996.
- [27] M. Lenarda, R. Ganzerla, L. Storaro, S. Enzo, and R. Zanoni, « Bifunctional catalysts from pillared clays: vapour phase conversion of propene to acetone

- catalyzed by iron and ruthenium containing aluminium pillared bentonites» *J. Mol. Catal.*, Vol. 92, n°2, 1994.
- [28] L. Storaro, R. Ganzerla, M. Lenarda, and R. Zaroni, «Vapour phase deep oxidation of chlorinate hydrocarbons catalyzed by pillared bentonites» *J. Mol. Catal.*, Vol. 97, n°3, 1995.
- [29] D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang, and J. Ren, «Preparation and characterization of hydroxy-FeAl pillared clays» *Clays Clay Miner.*, Vol. 41, n°3, 1993.
- [30] T. Mishra, K. M. Parida, and S. B. Rao, «Transition metal oxide pillared clay. Part 1: a comparative studies of a textural and aciditic properties of Fe (III) pillared montmorillonite and pillared acid activated montmorillonite », *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 183, 1996.
- [31] T. Mishra and K. M. Parida, « Transition-metal oxide pillared clays. Part 2: A comparative study of textural and acidic properties of manganese (III) pillared montmorillonite and pillared acid-activated montmorillonite », *J. Mater. Chem.*, Vol. 7, n°3, 1997.
- [32] T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal pillared clay. 4A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite», *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 166, n°1, 1998.
- [33] T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal pillared clay: Part 3: A para selective catalyst for nitration of chlorobenzene» *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 121, n°1, 1997, pp. 91-96.
- [34] T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal oxide pillared clay : 5. Synthesis, characterisation and catalytic activity of iron-chromium mixed oxide pillared montmorillonite», *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 174, n°1-2, 1998.
- [35] Volzonz. C «pillaring of different smectite by chromium species (Cr-PILCs) », *Micro and Mésoporeuse. Mat*, 49, 2001.
- [36] Ocelli. M. L, Lester. J. E, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 24, 1985, p. 69.
- [37] R.A. Sheldon, J.K. Kochi., academic press, New York, 1981.
- [38] N. Al-Hayek and M. Doré, «Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron», *J. Water Research*, Vol. 24, 1990, n° 8.
- [39] C. liu, X. Ye, R. Zhan, Y. Wu, J, *Mol, Cat..A:Chem.*, 112(1996)15-22.

- [40] M. Abdellaoui, «Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux en présence d'argiles pontées [Fe-Al] ou [Cu-Al]», Thèse de l'université de Poitiers (1999).
- [41] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. M. Tatibouet, A. Louldi, N. Papayannakos, N. H. Gangas, «catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays», Appl. Catal. B: Environ., Vol. 27, 2000, L225-L230
- [42] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echchachoui, N. Frini- Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, «ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor», Appl. Catal. B: Environ., Vol. 15, 1998, pp. 269-274.
- [43] J. Carriazo, E. Guellou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, «Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays Containing Al-Ce-Fe» Water Research, vol.39,2005.
- [44] thèse de magister Aïssiou. M, «argile intercalée et / ou échangée au fer application dans une réaction d'oxydation d'alcool en présence de TBHP»; Blida, octobre.2007.
- [45] thèse de magister Sabour. S, «argile pontée au fer et imprégnée au palladium application dans une réaction d'oxydation d'alcool par l'oxygène moléculaire», Blida, 2007
- [46] thèse de magister Benatallah.L, «oxydation de l'hexanol-1 en présence du système montmorillonite -chrome ou chrome-aluminium », Blida, 2008.

---

***Chapitre II***  
***Partie expérimentale***

---

## Préparation et caractérisation des catalyseurs

### II.1.introduction :

Ce travail a pour but de modifier la structure de la montmorillonite, en intercalant des polycations hydroxymétalyques, pour espacer le plus possible les feuillets de l'argile et augmenter leur distance basale  $d_{001}$ .

### II.2.préparations des catalyseurs :

La préparation de l'argile à piliers de fer, et de fer- aluminium demande le protocole suivant :

- Purification de la bentonite.
- Préparation des solutions intercalantes.
- Pontage de l'argile par le fer et le fer-aluminium.

#### II.2.1 purification de la bentonite :

La matière première utilisée est une bentonite provenant de Mostaganem ,La montmorillonite obtenue, après l'élimination des phases cristallines (quartz, feldspaths). Elle sera rendue sodique par échange cationique. La montmorillonite de diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  sera l'objet de cette étude.

- *Mode d'opérateur :*

- Imprégnation de 500g de bentonite naturelle dans un récipient contenant six litres d'eau distillée, suivie d'une agitation pendant huit heures.
- Traitement successif de la bentonite dispersée à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M) afin d'assurer le remplacement complet des cations échangeables, cette opération est répétée 5 fois.
- Élimination de l'excès d'ions de chlorure par lavage de la suspension argileuse avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.
- Mettre la suspension argileuse dans des éprouvettes. On procède à la récupération de la fraction des particules ayant le diamètre  $< 2 \mu\text{m}$ , par siphonage à l'aide d'une pipette Robinson-kohn.
- Récupération de la suspension argileuse par centrifugation (3000trs/min).
- Traitement de la suspension argileuse par dialyse, afin d'éliminer les sels résiduels. Ce procédé consiste à mettre la suspension argileuse dans des sacs en cellophane qui sont plongés ensuite dans des béchers remplis d'eau distillée. Celle-ci est échangée toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- Enfin, séchage dans une étuve à 50°C pendant trois jours.

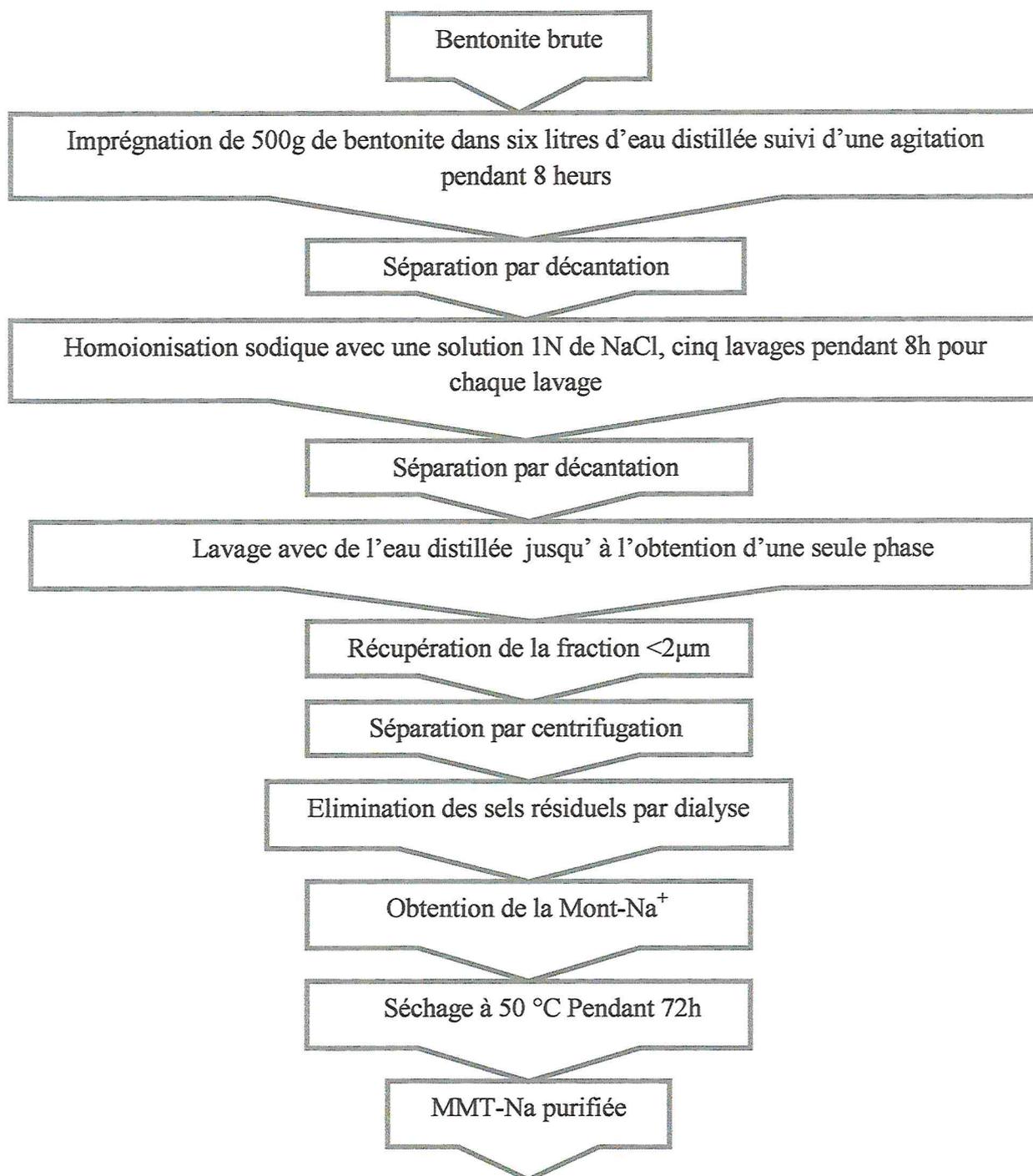


Figure II.1 : organigramme de la purification de la bentonite

## II.2.2 .Préparation des solutions pontantes :

Nous avons synthétisé des solutions pontantes polyhydroxy-ferrique et polyhydroxy-ferrique-aluminique.

### II .2.2.1.préparation de la solution polyhydroxy-ferrique :

La préparation de la solution polyhydroxy-ferrique se fait par mélange du nitrate de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  d'une concentration 0.43M, et d'une solution basique de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de concentration 0.75M, avec un rapport  $[\text{OH}]/ [\text{Fe}]=2$ . [1]

La solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est ajoutée avec un débit discontinu (0.2ml/min). Avec une agitation violente, afin d'assurer l'homogénéisation du mélange et d'éviter la formation du précipité de l'hydroxyde métallique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Les solutions avec les rapports Fe/Argile 2,5, 10 et 20 mmole/g sont préparées à température ambiante, pendant 10 jours.

### II.2.2.2. Préparation de la solution polyhydroxy-ferrique –aluminique :

La préparation de la solution polyhydroxy-ferrique-aluminique est réalisée selon les conditions optimisées par Zhao et coll. [2] et qui sont :

- Un rapport molaire  $[\text{OH}]/ [\text{Fe}+\text{Al}] =2$ .
- $([\text{Fe}] + [\text{Al}]) / \text{argile} =10$  mmole /g.
- Un temps de vieillissement de la solution de deux semaines et ensuite laissée mûrir à  $120^\circ\text{C}$  pendant 4 heures avant utilisation dans l'opération d'intercalation.

Le mélange de la solution de nitrate de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à 0.43M et la solution de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à 0.1M avec différents rapports  $[\text{Fe}]/ [\text{Al}] = (0.0, 0,2, 0.6, 1, 2$  et  $5\text{mmole/mmole})$ , est dosée goutte à goutte, par une solution de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.75M, avec un débit de (0,2ml/min), et une agitation constante, laissée mûrir à  $120^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

### II.2.3. Préparation de l'argile à piliers :

#### II. 2.3.1. Préparation de l'argile à piliers au fer (MMP-Fe) :

Le principe de pontage est basé sur une procédure qui fait appel à un échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique [3]. 2g de montmorillonite sodique de concentration généralement égale à 0,5 % dispersée dans de l'eau distillé, est laissée sous agitation, pendant 24h, afin de bien homogénéiser. Cette dernière est dosée avec la solution polymérique goutte à goutte avec une agitation rapide et permanente. A la fin de la titration, le mélange, ainsi obtenu, est laissé pendant 4h afin d'assurer un bon échange cationique. Ensuite, le mélange est séparé par filtration sous vide. Puis soumise à plusieurs lavages pour enlever l'excès de sels.

La phase solide récupérée est séchée dans une étuve à 50°C pendant trois jours. Le traitement thermique se déroule à 200°C avec une montée de 5°C /min, sous un flux d'air de 5l/min, suivi d'un plateau de 2h à cette température.

#### II. 2.3.2. Préparation de l'argile à pilier au fer –aluminium (MMP-Fe-Al)

Les conditions expérimentales:

- La suspension argileuse dans l'eau distillée.
- Un rapport [Al-Fe]/MMT-Na égal à 10mmole/1g.

1,5g d'argile dispersée dans l'eau distillée par agitation mécanique. La suspension argileuse est dosée ensuite avec la solution polymérique goutte à goutte. Le mélange est laissée sous agitation (usuellement 1-2 heures). Le mélange est laissé au repos en contact avec la solution pendant 4h. le produit précipité est, à ce moment là, séparé de la solution par filtration sous vide, lavé à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit débarrassé des chlorures, puis séché à l'air a 60°C.

### II.3. Traitement thermique :

Le traitement thermique consiste à calciner la montmorillonite intercalée aux polycations jusqu'à une température de 300°C avec une montée de température faible, sous un flux d'oxygène 5l/h.

Cette calcination permet d'éliminer l'eau de constitution l'argile, et les groupements OH restants et d'éliminer certains impuretés (carbonates).  $CO_2$

Le traitement a été réalisé dans un four LINN-ELEKTRO-THERM.

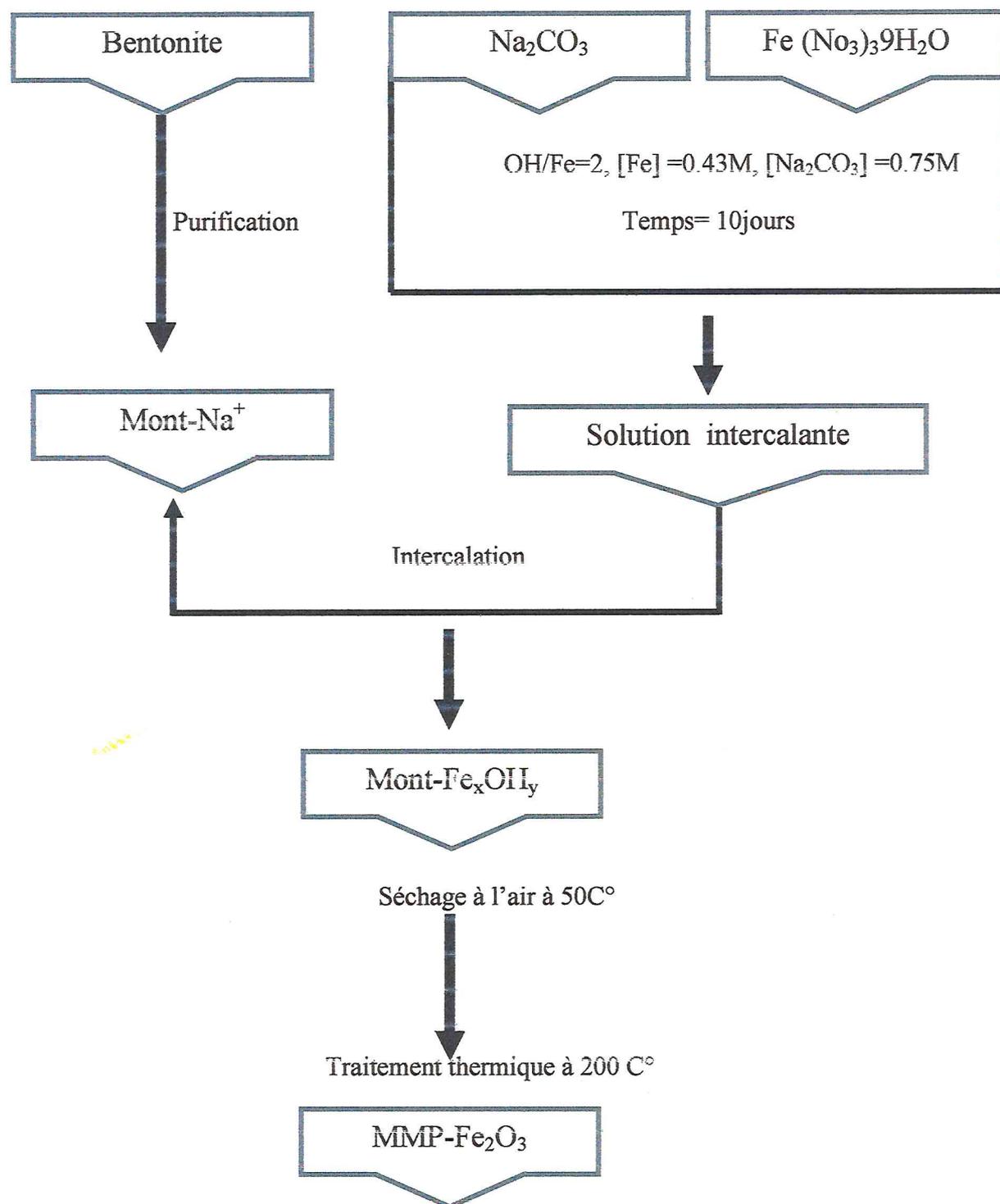
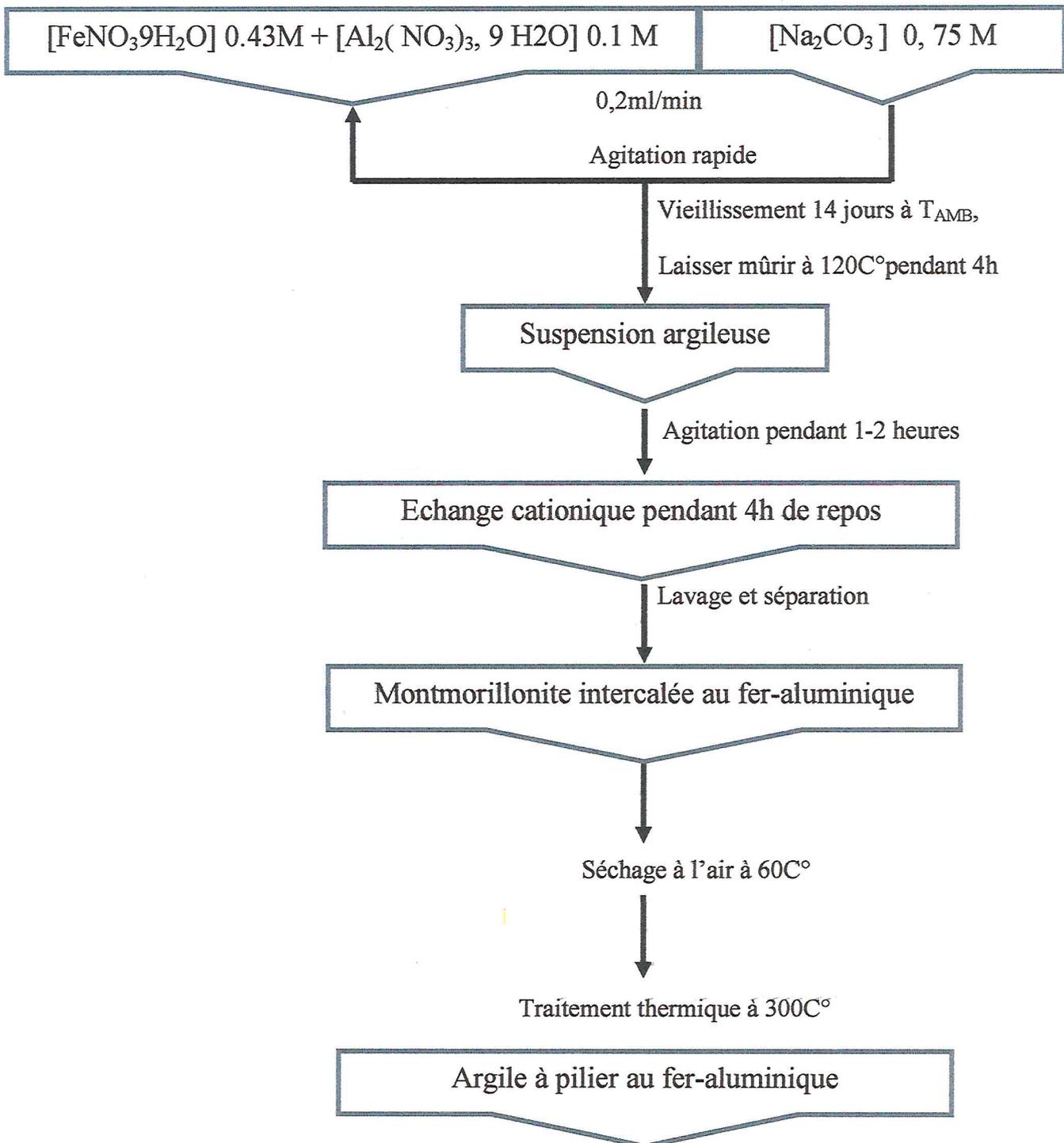


Figure II.2 : Procédure expérimentale pour préparer une argile pontée au fer



**Figure II.3:** Procédure expérimentale pour préparer une argile pontée au fer- aluminique

#### II.4. Techniques de caractérisations des catalyseurs préparés :

##### ➤ Analyse par spectrophotométrie d'absorption électronique UV-Visible :

Les spectres électroniques d'absorption ont été enregistrés en solution dans l'eau distillée dans des cuves en quartz de trajet optique 1cm, dans la gamme spectrale de 800 à 1000nm. l'appareil utilisé étant de marque SHIMATZU type contrôlé par un logiciel sous windows.

Dans notre travail, cette technique va nous permettre d'avoir le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes valeurs et confirmer la formation de d'autres polymères aux cours du temps de vieillissement.

##### ➤ Analyse par la diffraction des rayons x

La diffraction des rayons x donne des informations sur la structure cristalline des catalyseurs solides.

Le principe de cette technique consiste en la diffraction d'un faisceau de rayons x de longueur  $\lambda$ .

Par cristal, lorsque la loi de bragg est vérifiée :  $n\lambda = 2d_{(h, k, l)} \sin\theta$  avec :

$n$  : nombre entier.

$d_{(h, k, l)}$  : distance interlamellaire en  $\text{Å}$ .

$\theta$  : angle de diffraction des rayons x en degré.

Dans notre cas, l'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips, et de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ ). L'enregistrement des spectres est fait à une vitesse de (1 degré/ seconde), la plage  $2\theta$  balayée de  $2^\circ$  à  $10^\circ$ .

Les diffractogrammes sont obtenus sur l'échantillon soit sous forme orientée par dépôt de la suspension sur des plaques en verre et séchées lentement à température ambiante, soit sous forme désorientée en poudre.

### ➤ Analyse par spectroscopie IR à transformé de fouriers (IR-TF) :

Les spectres de vibration dans l'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformée de fourier FTIR de la société MATTSON type GENISIS II, équipée d'un logiciel Winfirst, dans la gamme spectrale  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , le nombre de balayages étant pris égale à 40.

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

## II.5. Analyse des produits de réaction :

### II.5.1. Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG) :

La chromatographie repose sur les interactions entre une phase stationnaire et une phase mobile. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est constituée d'un gaz vecteur en général inerte, et de l'échantillon à analyser. La nature des interactions entre la phase fixe et les différents composants de l'échantillon, ainsi que la programmation en température de la colonne, est responsable du temps nécessaire pour que ces différents composés traversent la colonne. Cette durée est appelée temps de rétention.

Cette technique d'analyse nous permet la séparation des produits de filtrat.

## II.6. Appareillages et conditions opératoires :

L'analyse chromatographique a été effectuée au laboratoire de méthode d'analyse physique, au département de chimie industrielle. L'appareil utilisé est un chromatographe de marque SCHIMADZU.GC.17A.

La sensibilité de l'appareil est de l'ordre 1400, et son coefficient d'atténuation 4 ( $A=4$ ).

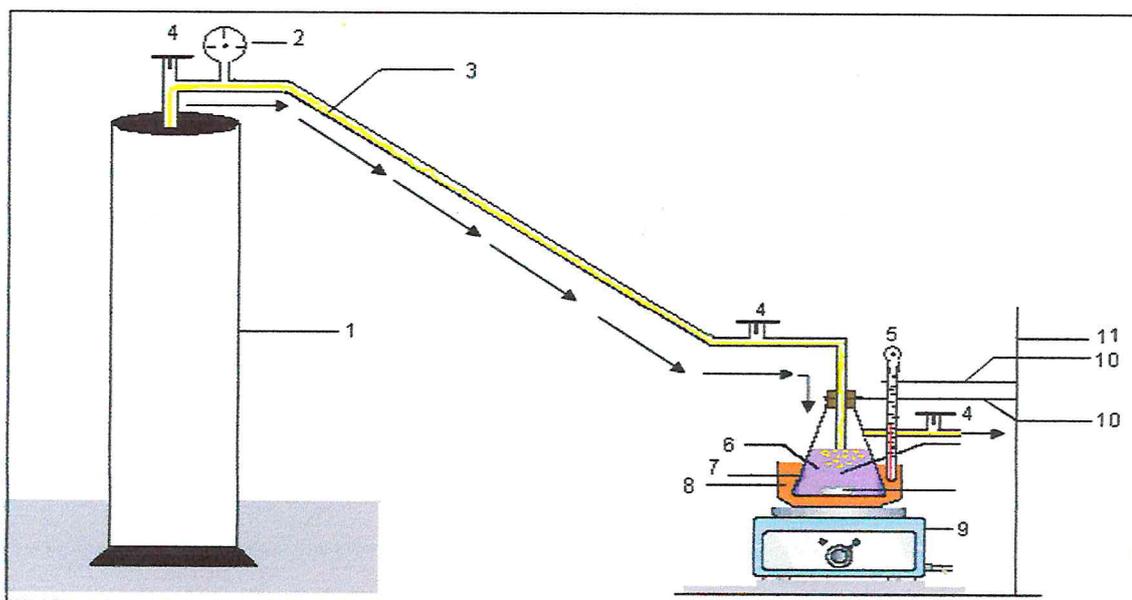
Les conditions opératoires sont choisies suivant les polarités des composants de l'échantillon :

- Colonne OV17.
- Gaz vecteur : hélium (He).
- Température de la colonne : l'analyse est effectuée à programmation de température de  $40^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $140^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,

puis fixé pendant 2min à 140°C, le débit de la phase mobile est de 20 ml/min avec une pression de 80 mPa pendant 4min puis augmente à 140mPa.

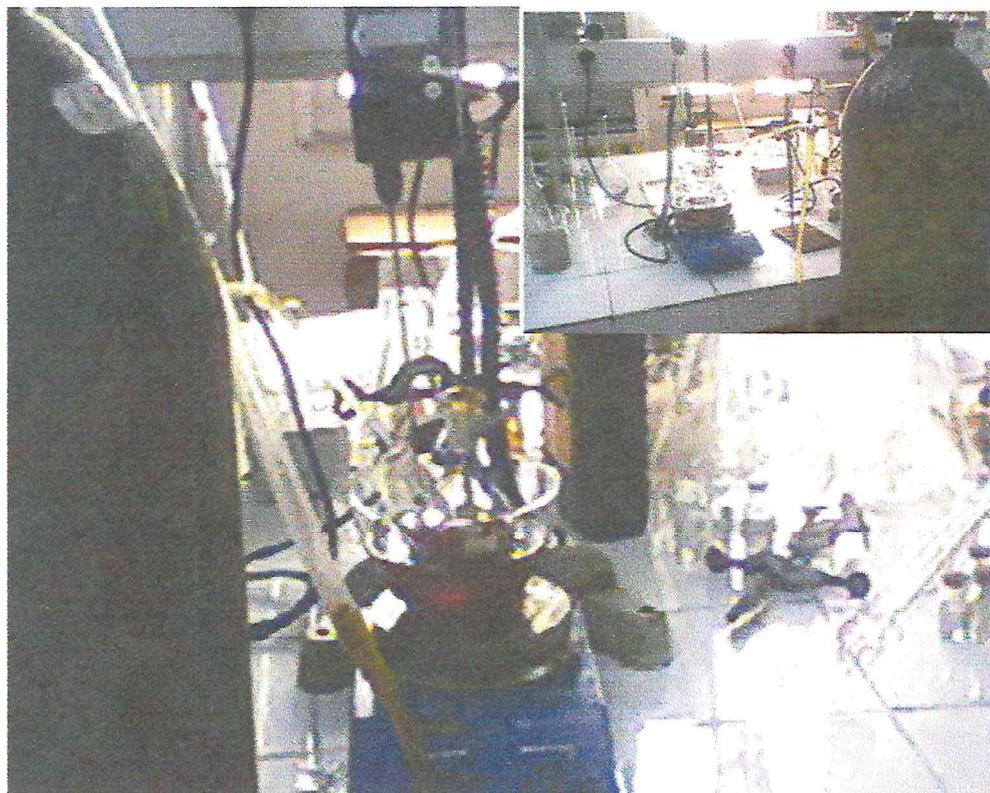
- Température de l'injecteur 200°C.
- Température du détecteur 220°C.
- Le temps d'analyse est de 12 min
- Atténuation égale à un avec une sensibilité de 1400.

Le schéma ci-dessous montre le montage de la réaction et ses accessoires :



**Figure II.4:** Schéma d'un réacteur d'oxydation de phenyl-1propanol-1.

- |                         |                  |                        |
|-------------------------|------------------|------------------------|
| 1) Bouteille d'Azote.   | 2) Manomètres    | 3) Azote (gaz inerte)  |
| 4) Robinet à deux voies | 5) Thermo couplé | 6) Mélange réactionnel |
| 7) Réacteur             | 8) Huile         | 9) Plaque chauffante   |
| 10) Pince               | 11) Statif.      |                        |



**Figure II.5 :** montage de la réaction d'oxydation de *phenyl-1propanol-1*.

**Bibliographie**

[1] Bouras, O., thèse de doctorat, université de Limoge, France, 2003.

[2] D. Zhao, «Synthesis and characterization of pillared clays containing mixed metal complexes»:Ph.D.thesis.Jilin University. Chang Chung. P. R China.1990.

[3] Guellou, E., thèse de doctorat, université de Poitiers, 2003.

---

*Chapitre III*  
*Résultats et discussion*

---

Cette partie a pour but de traiter les différents résultats obtenus par la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie IR a transformée de fourriers (IR-TF) et DRX.

### III.1. UV Visible de la solution pontante :

Les solutions polymériques préparés ont été suivies par la spectrométrie UV-Visible.

#### III.1.1. UV Visible de la solution polyhydroxy - ferrique :

La solution de nitrate de fer non hydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) est d'une couleur rouge orange, due essentiellement aux ions du fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Le spectre UV-Visible montre la présence d'une bande d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) égale à 800 nm.

Au cours de la préparation de la solution polyhydroxy-ferrique, la couleur change graduellement du rouge orange au rouge brique. Ce virage indique l'hydrolyse du fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et est accompagné d'un décalage dans les  $\lambda_{\text{max}}$  (tableau III.1).

**Tableau III.1 :** La variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante Fe/Argile = 5 mmol/g.

Temps h	Transition nm $\lambda_{\text{max}}$	Abs
0	875	-
2	877	0.417
4	880	0.421
24	887	0.426
48	889	0.428
144	902	0.430
168	904	0.434
216	908	0.438
240	908	0.438

- Ce déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'ondes et le changement de couleur au cours de vieillissements confirme la formation des nouvelles espèces polymériques au fer. La figure III.1 représente l'évolution de la longueur d'onde maximale en fonction du temps.

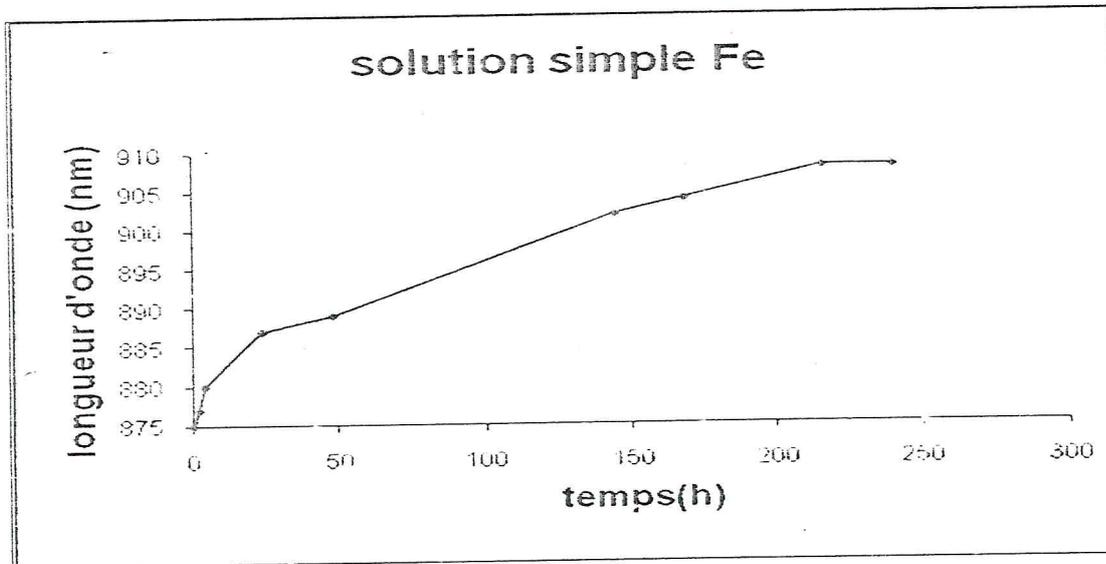


Figure III.1 : courbe représentative de la variation des bandes d'absorption de la solution polymérique en fonction du temps Fe/Argile=5mmol/g.

Spectrophotométrie d'absorption (UV -Visible) est une technique très employée pour les études cinétiques en phase liquide. Elle permet, dans beaucoup de cas, un suivi de la réaction insitu et sans la perturber.

La loi de Beer -Lambert permet de relier l'absorbance mesurée à une longueur d'onde aux concentrations. Si une seule espèce du mélange réactionnel absorbe :

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon \ell C$$

$I_0$  et  $I$  sont les intensités lumineuses incidentes et transmises, respectivement ;

$\ell$  est le trajet optique (habituellement en cm).

$\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce considérée à la longueur d'onde habituellement exprimée en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

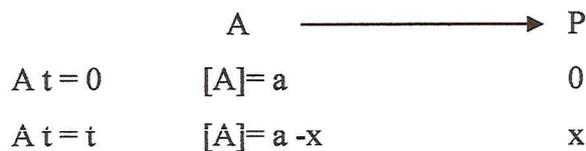
**Étude cinétique :**

Il nous a semblé intéressant de faire une étude cinétique de l'hydrolyse du Fe. L'ordre de la réaction est déterminé graphiquement. Trois ordres de vitesse sont passés en revue, à savoir l'ordre égale à 1, 2 et 3.

- **Réaction d'ordre 1**

Un seul réactif intervient dans la détermination de la vitesse

Soit la réaction :



La vitesse de réaction :

$$V = -d[\text{A}]/dt = k_1 [\text{A}]$$

$$-d[\text{A}]/dt = -d(a-x)/dt = dx/dt = k_1 [a-x]$$

C'est une équation différentielle :

$$dx / (a-x) = k_1 dt$$

L'intégration donne :

$$\ln a / (a-x) = k_1 t$$

Pour montrer qu'une réaction est d'ordre un, il suffira de porter sur un graphe le logarithme népérien de la concentration du réactif en fonction du temps et vérifier que l'on obtient une droite. La pente de cette droite est alors égale à  $-k_1$ .

L'unité de la constante de vitesse  $k_1$  est un  $(\text{temps})^{-1}$ .

Sur la figure III. 2 nous avons porté le logarithme népérien de la longueur d'onde, qui est proportionnel à la concentration (loi de Beer – Lambert), en fonction du temps. La courbe obtenue est une droite de pente égale à moins la constante de vitesse  $k_1$ .

Le facteur de réponse  $R^2$  est proche de 1 est égale à 0,99.

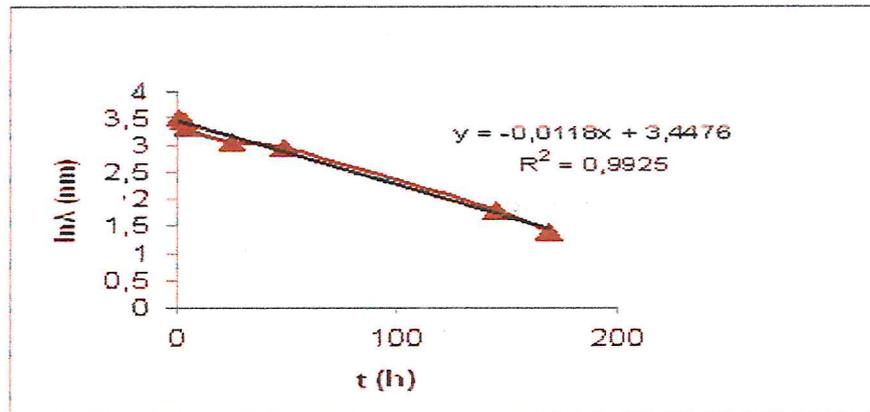
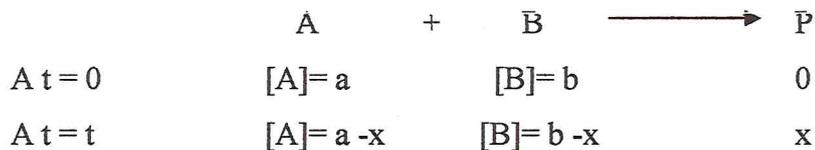


Figure III.2: le logarithme népérien de la longueur d'onde en fonction du temps

### • Réaction d'ordre 2

Soit la réaction :



Nous savons que  $V = k_2 [\text{A}] [\text{B}] = -d[\text{A}] / dt = -d[\text{B}] / dt$

$$V = k_2 (a - x)(b - x)$$

$$-d[\text{A}] / dt = k_2 (a - x)(b - x)$$

$$dx / dt = k_2 (a - x)(b - x)$$

Dans notre cas la concentration initiale de A est égale à la concentration initiale de B

$$dx / dt = k_2 (a - x)^2$$

L'intégration de cette loi de vitesse donne :

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

Dans ce cas, la représentation graphique (figure III.3) l'inverse de la longueur d'onde en fonction du temps conduit à une droite de pente  $k_2$  (constante de vitesse)  $\text{nm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Cette courbe donne un facteur de réponse  $R^2$  égale à 0,94.

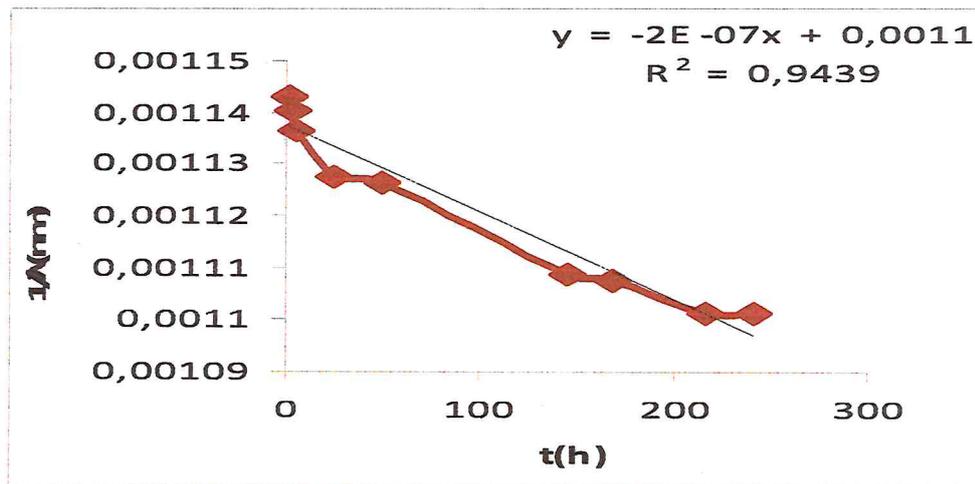


Figure III.3 : l'inverse de la longueur d'onde en fonction du temps

• Réaction d'ordre 3

$$V = k_3 [A] [B] [C]$$

Dans notre cas les concentrations en A, B et C sont égales.

L'intégration donne:

$$(2 k_3 t = 1/(a-x)^2 - 1/a^2)$$

Le résultat de l'étude de la cinétique de réaction d'ordre 3,  $1/\lambda^2 Fe = f(\text{temps})$ , est représenté par la figure III.4. Une droite est obtenue avec un coefficient de réponse  $R^2$  égale à 0,94.

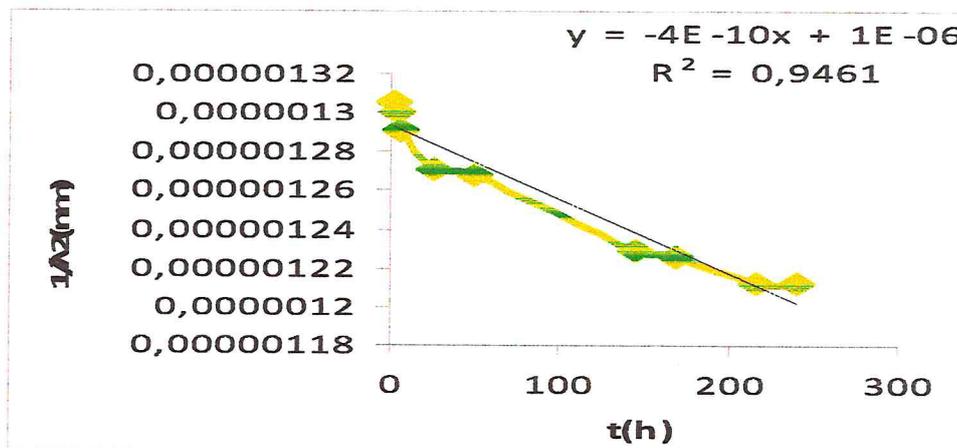


Figure III.4: l'inverse du carré de la longueur d'onde en fonction du temps

**Tableau III.2** : comparaison des résultats de l'étude cinétique.

Echantillon	Ordre					
	1		2		3	
	Constante de vitesse $k_1$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$	Constante de vitesse $K_2$ ( $nm^{-1}.h^{-1}$ )	$R^2$	Constante de vitesse $k_3$ ( $nm^{-2}.h^{-2}$ )	$R^2$
Fe simple	0,0118	0.9925	$2 \cdot 10^{-7}$	0.94	$4 \cdot 10^{-10}$	0.94

Les résultats de l'étude cinétique sont regroupés dans le tableau III.2, le meilleur facteur  $R^2$  égale à 0,99 est obtenu pour l'ordre de réaction égale à 1. On peut conclure que la réaction d'hydrolyse du fer par le carbonate de sodium obéit à une loi de vitesse d'ordre 1.

### III.1.2. UV Visible de la solution polyhydroxy aluminique – ferrique :

Le temps de vieillissement de la solution pontante mixte est un facteur qui oriente le déplacement des bandes d'absorption du fer. Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3.

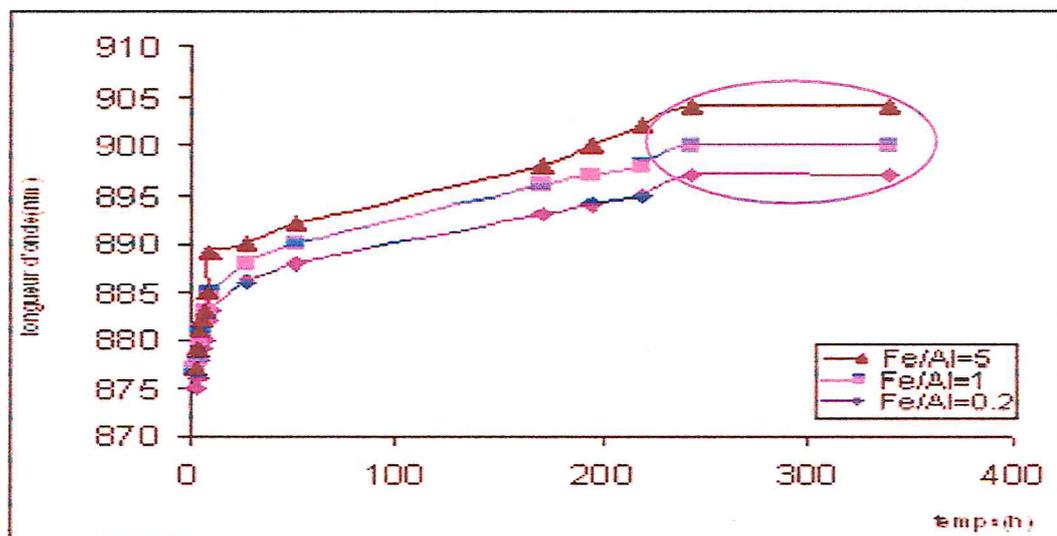
**Tableau III.3 :** Déplacement des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante Fe/Al = 0.2, 1 et 5 mmol/mmol.

Rapport Fe/Al (mmol/mmol)	0.2		1.0		5.0	
	$\lambda$	Abs	$\lambda$	Abs	$\lambda$	Abs
Temps (h)						
0	875	0.416	877	0.418	877	0.417
1	876	-	878	-	879	-
2	878	-	880	-	881	-
3	879	-	881	-	882	-
4	880	-	882	-	883	-
5	882	-	883	-	885	-
6	883	0.422	885	0.422	889	0.426
24	886	-	888	-	890	-
48	888	-	890	-	892	-
168	893	-	896	-	898	-
192	894	-	897	-	900	-
216	895	-	898	-	902	-
<b>240</b>	<b>897</b>	-	<b>900</b>	-	<b>904</b>	-
<b>336</b>	<b>897</b>	<b>0.426</b>	<b>900</b>	<b>0.430</b>	<b>904</b>	<b>0.434</b>

-Le temps de vieillissement de la solution pontante mixte à un effet notoire sur le déplacement des bandes d'absorption. En effet, plus le temps est important plus les bandes se déplacent vers les plus grandes longueurs d'onde, ça vérifie la formation d'autres espèces polymériques liées à la présence d'aluminium.

-Plus la quantité d'aluminium est grande plus le déplacement vers les grandes longueurs d'ondes est moins important, alors le changement d'environnement retarde la formation des espèces polymériques du fer.

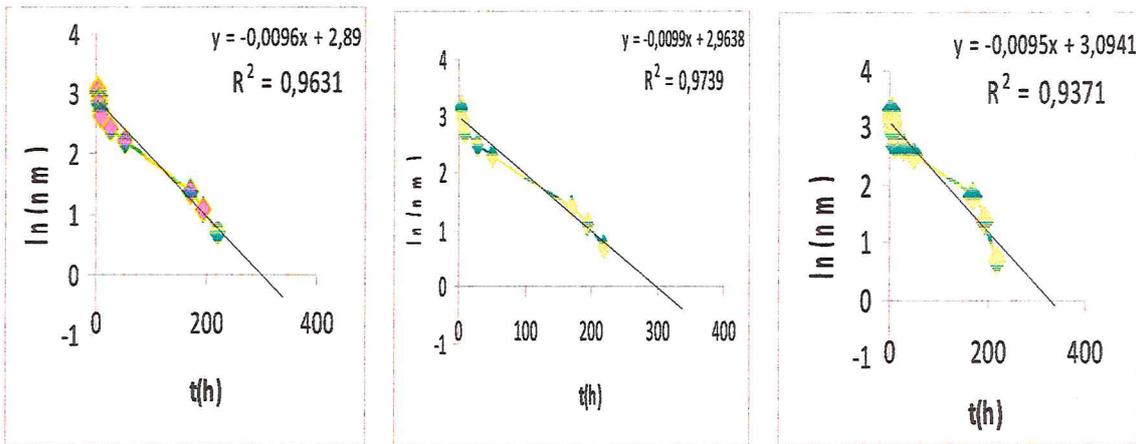
Dans ce cas, la représentation graphique de la variation des bandes d'absorption de différentes solutions pontantes mixtes (figure III.5) confirme l'influence du temps et la présence d'aluminium sur le déplacement des bandes.



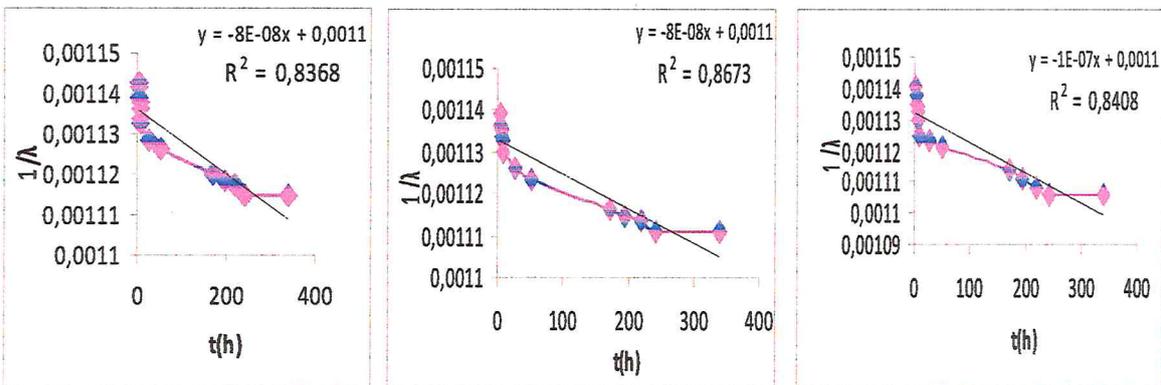
**Figure III.5 :** courbe représentative de la variation des bandes d'absorption des différentes solutions pontantes mixtes.

**Étude cinétique :**

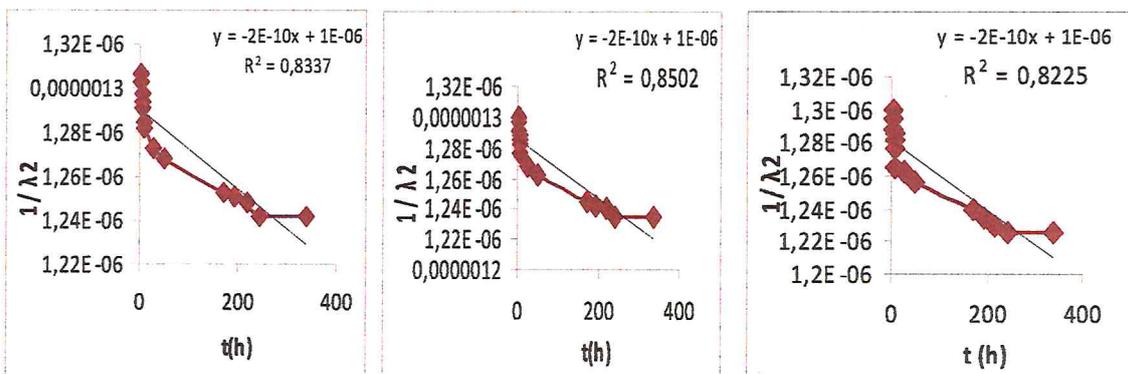
En faisant la même étude cinétique que celle de l'échantillon simple, les résultats sont présentés dans les figures III.6, III.7 et III.8.



**Figure III.6 :** le logarithme népérien de la longueur d'onde en fonction du temps de différents rapports



**Figure III.7 :** l'inverse de la longueur d'onde en fonction du temps de différents rapports



**Figure III.8 :** l'inverse du carré de la longueur d'onde en fonction du temps de différents rapports.

**Tableau III.4 :** comparaison des résultats de l'étude cinétique des différents rapports  
 $Fe/Al=0.2, 1$  et  $5$  mmol/mmol.

échantillon	Ordre					
	1		2		3	
	Constante de vitesse $k_1$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$	Constante de vitesse $k_2$ ( $nm^{-1}.h^{-1}$ )	$R^2$	Constante de vitesse $k_3$ ( $nm^{-2}.h^{-2}$ )	$R^2$
Fe/Al=0.2	0.0096	0.9631	$810^{-8}$	0.83	$210^{-10}$	0.83
Fe/Al=1	0.0099	0.9739	$810^{-8}$	0.86	$210^{-10}$	0.85
Fe /Al=5	0.0095	0.9371	$110^{-7}$	0.84	$210^{-10}$	0.82

D'après les résultats de l'étude cinétique, regroupés dans le tableau III.4. Les meilleures valeurs du facteur  $R^2$  sont trouvées pour un ordre de réaction égale à 1, quelque soit la valeur du rapport Fe/Al.

Ce résultat permet de conclure que la réaction d'hydrolyse du fer-aluminium par le carbonate de sodium obéit à une loi de vitesse d'ordre égale a un.

Dans le tableau III.5, sont regroupés les résultats de l'analyse UV –visible des solutions de pontage fer simple et fer–aluminium, pour mettre en évidence l'effet de la présence de l'aluminium dans l'environnement du fer.

**Tableau III.5** : La variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante :

*Fe/Argile = 5 mmol/g et Fe/Al = 1 mmole/mmele*

Transition Temps (h)	Fe/Argile = 5		Fe/Al = 1	
	$\lambda$	ABS	$\Lambda$	ABS
0	875	-	877	0.418
2	877	0.417	880	-
4	880	0.421	882	-
6	-	-	885	-
24	887	-	888	0.422
48	889	0.426	890	-
144	902	-	894	-
168	904	-	896	-
216	908	-	898	-
240	908	0.438	900	0.430
336			900	0.430

-Nous remarquerons à travers les résultats du tableau III.5 que le déplacement vers les plus grandes longueurs d'ondes est important au cours du vieillissement pour la solution polymérique simple en comparaison avec celui de la solution mixte. Cette observation permet de conclure que l'environnement du fer a un effet notable sur les valeurs des longueurs d'onde d'absorption.

-Ce phénomène d'influence de l'environnement du fer, sur les déplacements vers les plus grandes longueurs d'ondes, est visualisé sur la figure III.9.

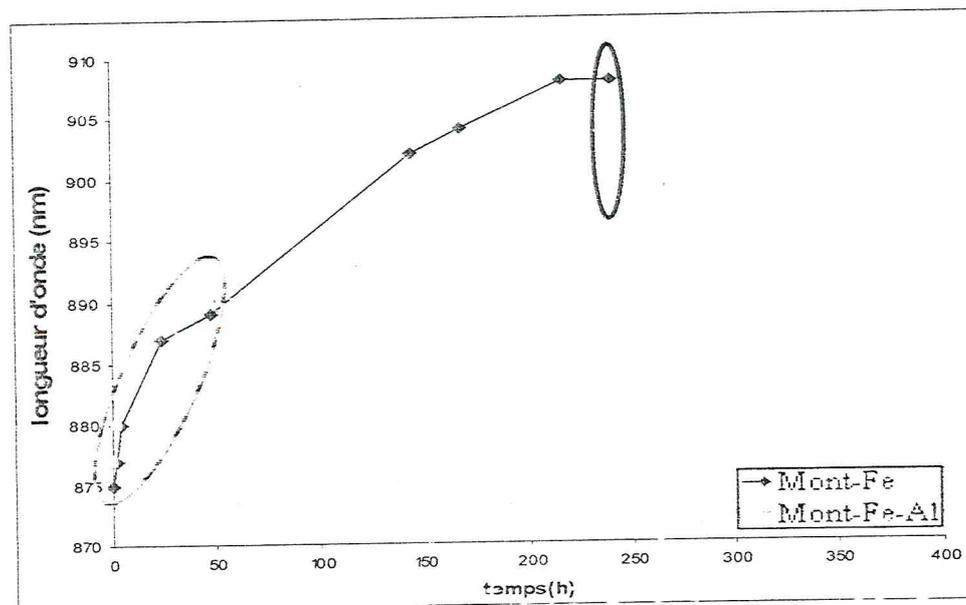


Figure III.9 : courbe représentative de la variation des bandes d'absorption des solutions pontantes mixte et simple.

-D'après la figure III.9 les premiers 48heures de vieillissement indiquent un déplacement des bandes de la solution polymérique Fe/Al=1 mmol/mmol légèrement plus important en comparaison avec celui du Fe simple, en absence d'aluminium.

-Après 6 jours, il est noté un retard du déplacement des bandes de la solution polymérique mixte par rapport au simple, cette observation confirme la formation d'autres espèces polymériques, liés à la présence de l'aluminium. Cependant, en même temps, une moindre intensité d'absorbance est trouvée (tableau III.5).

♦ *Argile purifiée :*

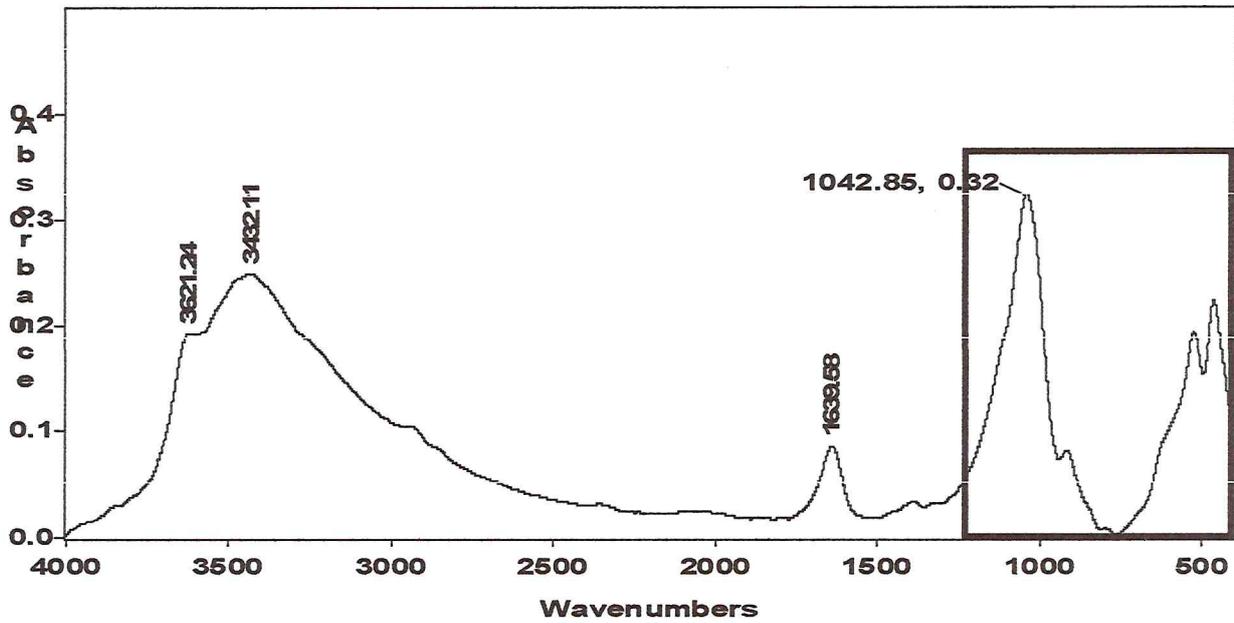
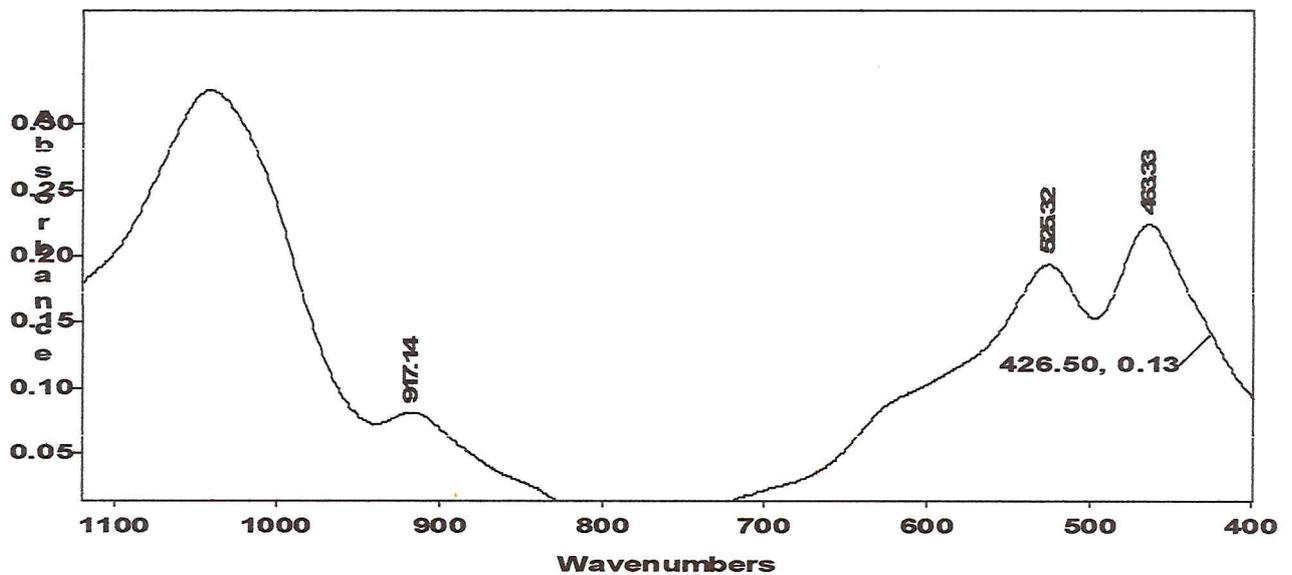


Figure III.11: Spectre IR-IRTF de l'argile purifiée

Agrandissement



-La présence d'une bande située entre  $900$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$  et centrée à  $1042\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au Si-O elle correspond au silicium structural de la montmorillonite.

-Les bandes situées à  $525,463$  et  $426\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe [2].

-La présence d'une bande située entre  $1600$  à  $1700\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eaux interfoliaires d'argile [3], et une bande à  $3432\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'eau adsorbé par l'argile et une bande à  $3621\text{ cm}^{-1}$  caractérise la montmorillonite correspond aux vibrations d'élongation du groupement OH de la couche octaédrique [3].

-Une bande présente à  $917\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations du groupement OH de l'unité octaédrique Al-OH-Al qui caractérise les smectites octaédriques. Cette bande est disparue après la calcination. [2].

◆ *Argile pontée simple :*

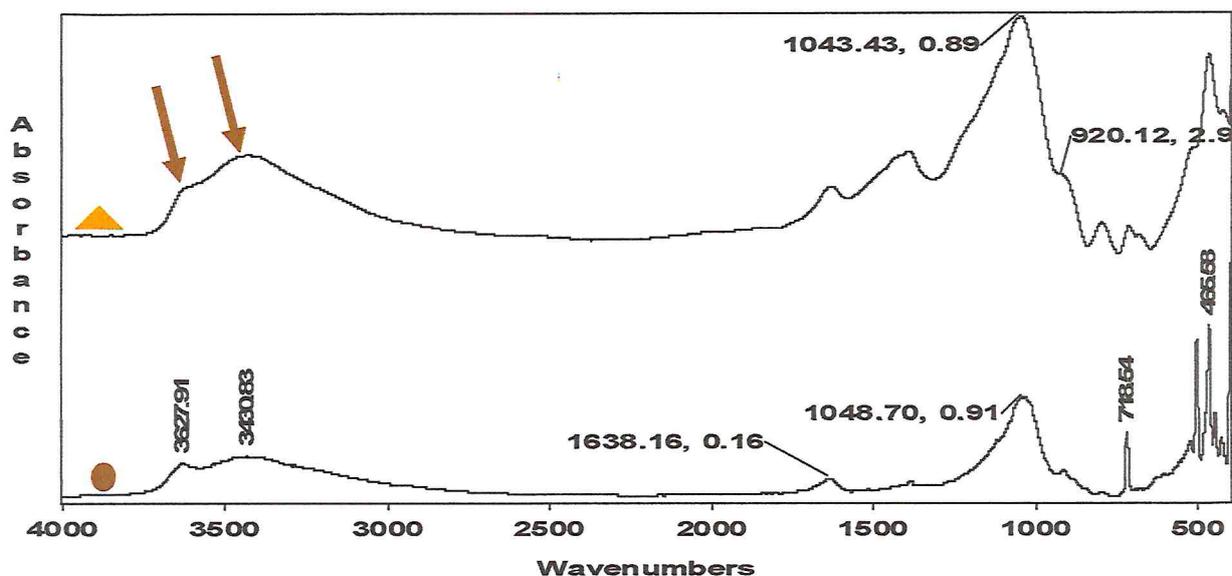


Figure III.12: Spectre IR-IRTF de l'argile pontée au fer

- ▲ Spectre avant la calcination
- Spectre après la calcination

La figure III.12 montre qu'il y'a un important déplacement de bande de Si-O de  $1043\text{ cm}^{-1}$  vers  $1048\text{ cm}^{-1}$  après le pontage, ce justifie par un grand contact entre les feuilletts et les piliers.

◆ *Argile pontée mixte:*

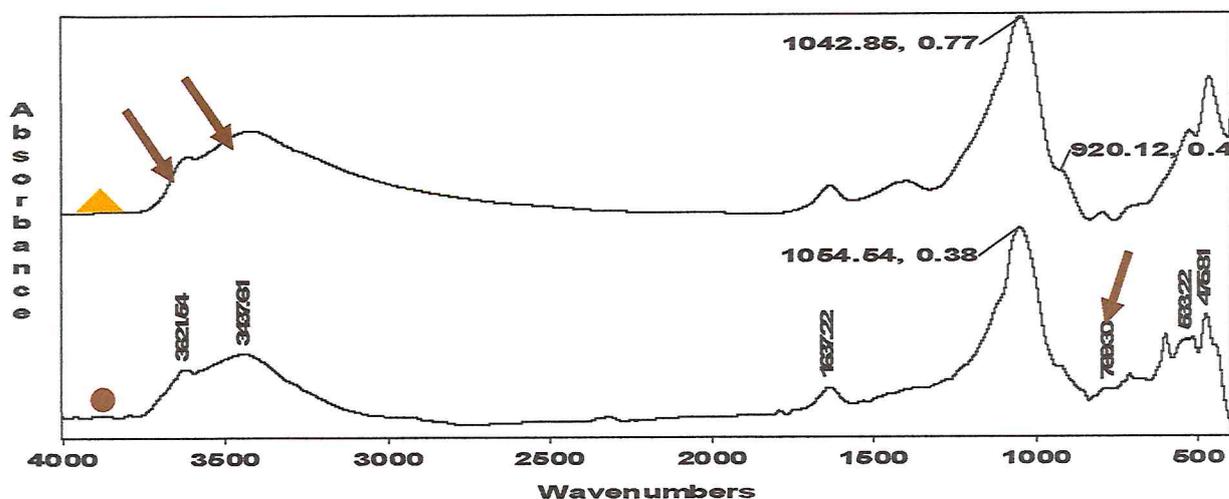


Figure III.13 : Spectre IR-IRTF de l'argile pontée au fer-aluminium

▲ Spectre avant la calcination

● Spectre après la calcination

La figure III.13, montre le développement de deux nouvelles bandes. L'une est située à  $769\text{ cm}^{-1}$  et l'autre à l'environ  $533\text{ cm}^{-1}$ . [4] Dans les échantillons de rapport inférieur à 1 mmol/mmol. Ce phénomène est essentiellement dû à la présence de fer qui remplace l'aluminium dans la structure Keggin.

-La bande Si-O de  $1043\text{ cm}^{-1}$  est déplacée après le pontage par l'aluminium simple ou mixte avec un autre métal [5] vers  $1054\text{ cm}^{-1}$  ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétra.

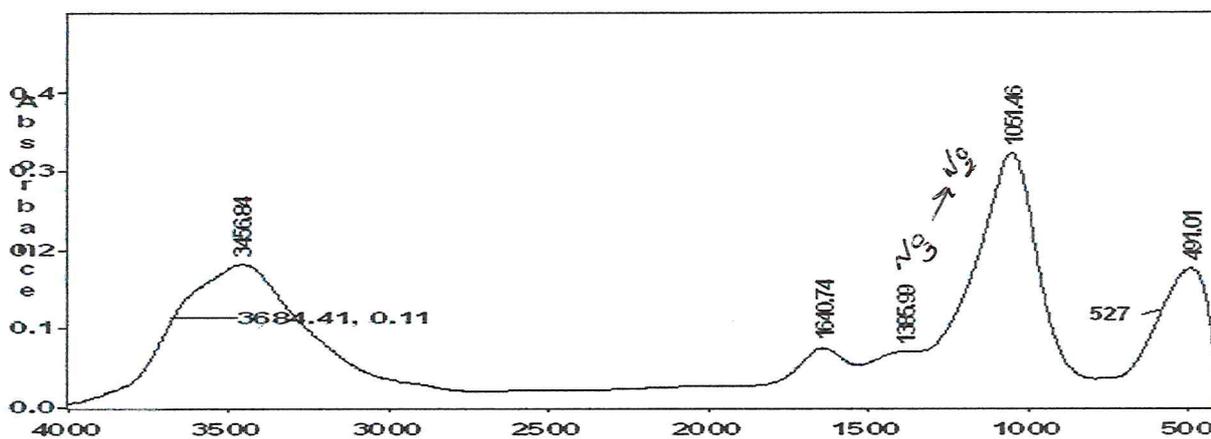
◆ *Argile pontée à l'aluminium :*

Figure III.14 : Spectre IR-IRTF de l'argile pontée à l'aluminium

La figure III.14 indique que la bande Si-O de  $1043 \text{ cm}^{-1}$  est déplacée après le pontage par l'aluminium simple vers  $1051 \text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétra [5].

### III.3. Diffraction des rayons x :

Le diffractogramme d'argile brute, et celui de l'argile purifiée (Mont-Na) sont dans la figure III.15.

L'identification, de certains pics spécifiques aux argiles, a été faite en partie par comparaison avec le travail de M<sup>er</sup> Bouras [6].

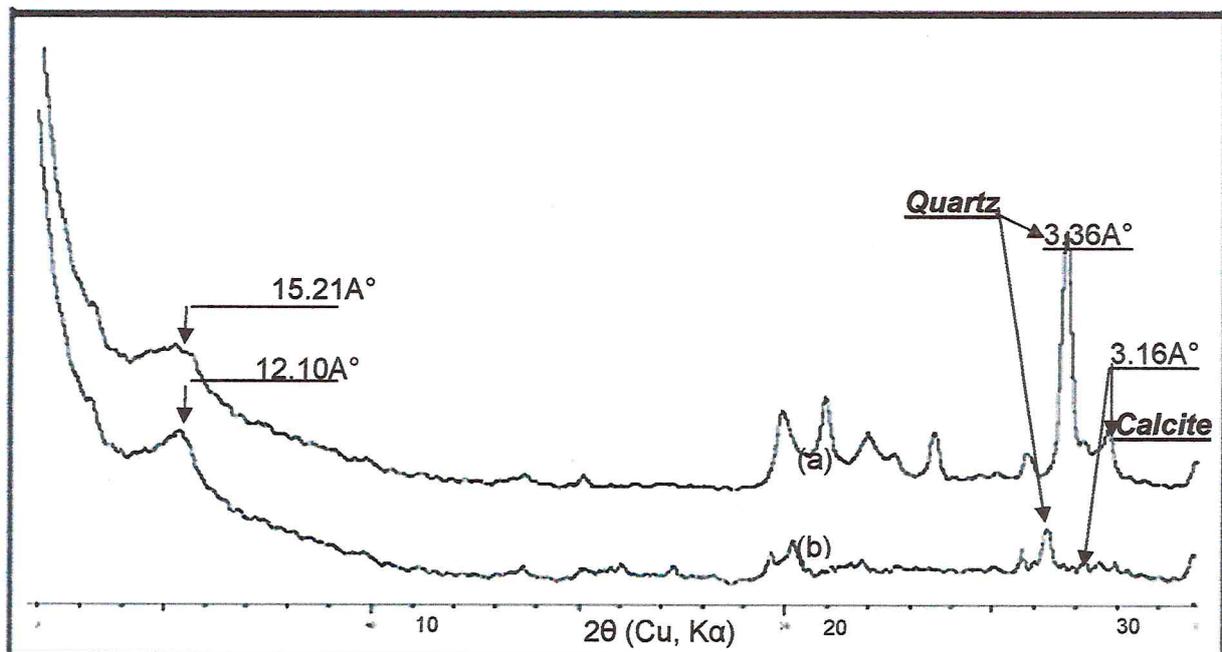


Figure III.15 : Spectre DRX de la bentonite a) argile brute.

b) argile purifiée

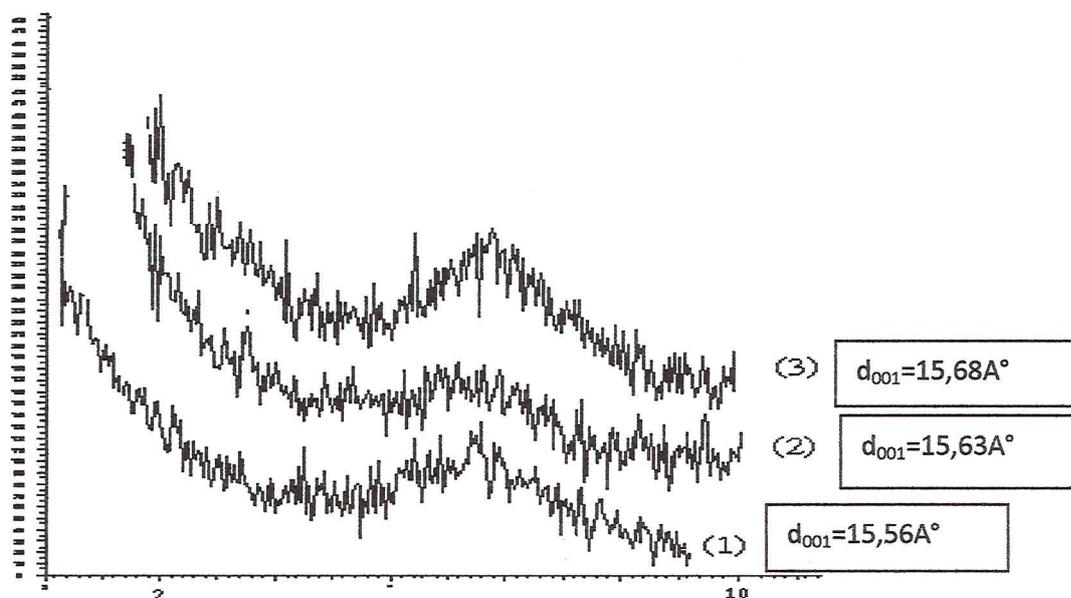
Le spectre concernant l'argile brute (figure III.15a), montre une distance basale de  $15.21A^\circ$ . Le spectre, montre la présence de pics caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, parmi lesquelles le quartz (raie principale à  $2\theta = 26.5^\circ$ ) et le feldspath. On trouve aussi des impuretés argileuses (calcite). Cela confirme les résultats obtenus précédemment par spectroscopie infrarouge.

Lorsque cette bentonite subit une purification (figure III.15b), qui conduit à l'élimination de ces impuretés et l'homoionisation sodique, la distance basale diminuée jusqu'à  $12 A^\circ$  environ.

### III.3.1. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer :

Les spectres DRX, présentés dans la figure III.16 des échantillons d'argile intercalée au fer, sont préparés selon les conditions suivantes :

- rapport molaire OH/Fe = 2.
- rapport Fe/Mont-Na = 2,5, et 10 mmol/g.
- temps de vieillissement des solutions = 10 jours.
- concentration de la suspension argileuse (Mont-Na) = 0.5%.



**Figure III .16:** (1), (2), (3) spectre Spectres DRX des échantillons pontés au fer

(1): Fe/Mont-Na = 2 mmol/g; (2): Fe/Mont-Na = 5 mmol/g; (3): Fe/Mont-Na = 10 mmol/g.

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les résultats de la distance inter lamellaire obtenus par DRX (tableau III.6). Cette distance correspond à la raie de diffraction  $d_{001}$ .

**Tableaux III .6 :** *espaces interlamellaire  $d_{001}$  des argiles étudiées calcinées à 200C°.*

D <sub>001</sub>		
Fe/Mont-Na (mmol/g)		
2	5	10
15.56	15,63	15,68

Nos analyses DRX montrent que l'intercalation du fer seul, à différents rapports, conduit à l'élévation de la distance basale de l'argile de 12 à 15 Å environ. Ceci confirme le phénomène d'intercalation.

Du point de vue mécanisme, le phénomène d'intercalation des poly cations hydroxymétalliques entre les feuillets de la montmorillonite sodique, est dû à un échange cationique entre les ions Na<sup>+</sup> initialement logés dans l'espace interlamellaire et les espèces polycationiques plus volumineuses.

### III.3 .2. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer -aluminium:

Les spectres DRX, présentés dans la figure III.17 des échantillons d'argile intercalée au fer-aluminium, sont préparés selon les conductions optimisées par Zhao et col [7] :

- rapport molaire OH/Fe = 2.
- rapport Fe/Al = 0.2, 1et5 mmole/mmole
- temps de vieillissement des solutions = 14 jours.
- concentration de la suspension argileuse (Mont-Na) = 0.5%.

Ces échantillons sont calcinés à 300C°.

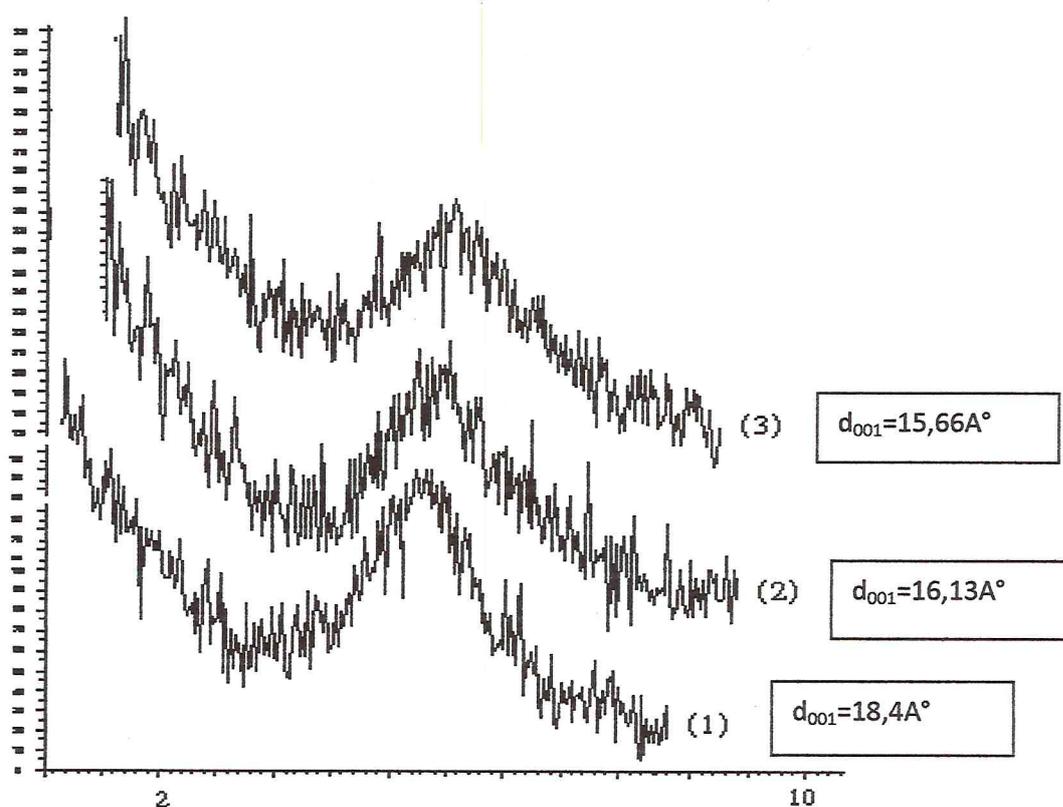


Figure III .17: (1), (2), (3) Spectres DRX des échantillons pontés au fer-aluminium

(1):  $MMP-Fe-Al = 0.2 \text{ mmol/mmol}$ , (2):  $MMP-Fe-Al = 1 \text{ mmol/mmol}$ , (3):  $MMP-Fe-Al = 5 \text{ mmol/mmol}$

Les distances basales des différents échantillons, préparés après la calcination, sont représentées dans le tableau suivant :

Tableaux III.7 : espaces inter lamellaires  $d_{001}$  des argiles étudiées calcinées à  $300^\circ\text{C}$ .

$d_{001}$			
MMP-Fe-Al (mmole/mmole)			
0.0	0.2	1	5
17.66	18,4	16,13	15,66

Tableau III-7 montre que les valeurs des distances interlamellaires  $d_{001}$  des catalyseurs MMP-Fe-Al. Sont dans la gamme 18.4-15,66 Å. Ces résultats confirment qu'un bon pontage est fait. Il conduit à l'augmentation de l'espace interfolié, comparé au pontage simple. Cette

augmentation suggère que les polymères mixtes sont de plus grande taille, que ceux formés par le fer simple. [7]

La distance basale du catalyseur préparé à l'aide d'une solution pontante de rapports (Fe/Al=0.2 mmole/mmole) est de 18,4 Å. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Yamanaka et coll. [5] qui ont conclu que l'espèce formée est un polymère d'une taille comparable à celle de Keggin et est produite par la substitution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  avec les ions Keggin dans les solutions d'oligocation hydroxy-Al.

La distance basale du catalyseur préparé à l'aide d'une solution pontante de rapports (Fe/Al  $\geq$  1 et 5 mmole/mmole) est de 15,66 à 16,13 Å. Ces résultats montrent que la structure de l'espèce à piliers au fer-aluminium est similaire à celle de l'oligomère hydroxy- $\text{Fe}^{3+}$ . D'autre part, la somme des atomes Fe et Al dans les piliers de Fe-Al avec Fe/Al  $\geq$  1 est plus grand que le nombre des atomes Al dans les piliers d'aluminium. Ainsi, la structure Keggin est transformée en présence d'un excès de fer et des ponts mixtes sont formés [8].

#### III.4. tests catalytiques :

Dans cette partie. Nous nous intéressons à étudier l'activité catalytique des catalyseurs solides préparés auparavant au cours de la réaction de phenyl-1propanol-1 par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante et sous pression inerte.

##### III.4.1 conduite de la réaction :

- ◆ Mettre 50mg de catalyseur (1/20 de l'alcool) dans le réacteur à un volume de phenyl-1-propanol-1 égale à 1.4 ml.
- ◆ Mettre ce mélange à une température ambiante fixée au moyen d'un bain d'huile, sous agitation magnétique continue suivi d'un barbotage pendant vingt minutes (Période d'homogénéisation), sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique.
- ◆ Ajouter au mélange précédent le  $\text{H}_2\text{O}_2$  en excès (4 équivalent) [9], un volume de 4 ml de solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et un volume de 1.4 ml de l'octane (standard interne) Puis, le mélange réactionnel est gardé à température ambiante sous forte agitation, pendant le temps de la réaction (24 h). [10]
- ◆ A la fin de la réaction, réaliser une filtration pour récupérer le filtrat.



### III.4.2 Résultats de l'analyse chromatographique :

Les résultats de l'oxydation du phenyl-1propanol-1 obtenus par analyse chromatographique sont rassemblés dans les tableaux III.8 et III.9.

**Tableau III.8** : Résultats de l'étude catalytique de l'oxydation de phenyl-1propanol-1.

*Echantillons simples (Mont-Fe)*

Echantillons	Conversion d'alcool
Mont-Fe	%
10.0	98
20.0	97

Conditions opératoires : temps de réaction : 24heures ; solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : (4 ml)

$\text{H}_2\text{O}_2$  en excès, Cata/Alcool =1/20 [50 mg /1.4 mmol].

Tableau III.9 : Résultats de l'étude catalytique de l'oxydation de phenyl-1propanol-1

Echantillons mixtes (Mont-Fe-Al)

Echantillons	Conversion d'alcool
Mont-Fe-Al	%
0.2	92
2.0	95

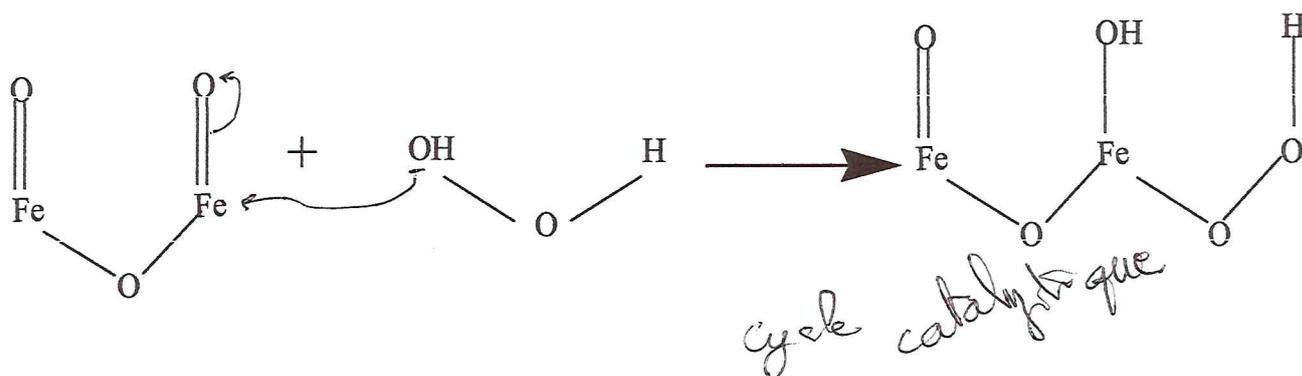
Conditions opératoires : temps de réaction : 24heures ; solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : (4 ml) $\text{H}_2\text{O}_2$  en excès, Cata/Alcool =1/20 [50 mg /1.4 mmol].

Les résultats des tests catalytiques (tableau III.8 et tableau III.9) montrent que la conversion de phenyl-1propanol-1 est réussie avec une bonne performance. Le taux de conversion avoisine la valeur de 95% avec une sélectivité de 100% en cétone correspondante. Le phenyl-1propanol-1 est oxydé en propiophenone. Il est à noter, que l'environnement du fer n'a pas d'effet remarquable sur la réaction d'oxydation du phenyl-1 propanol-1.

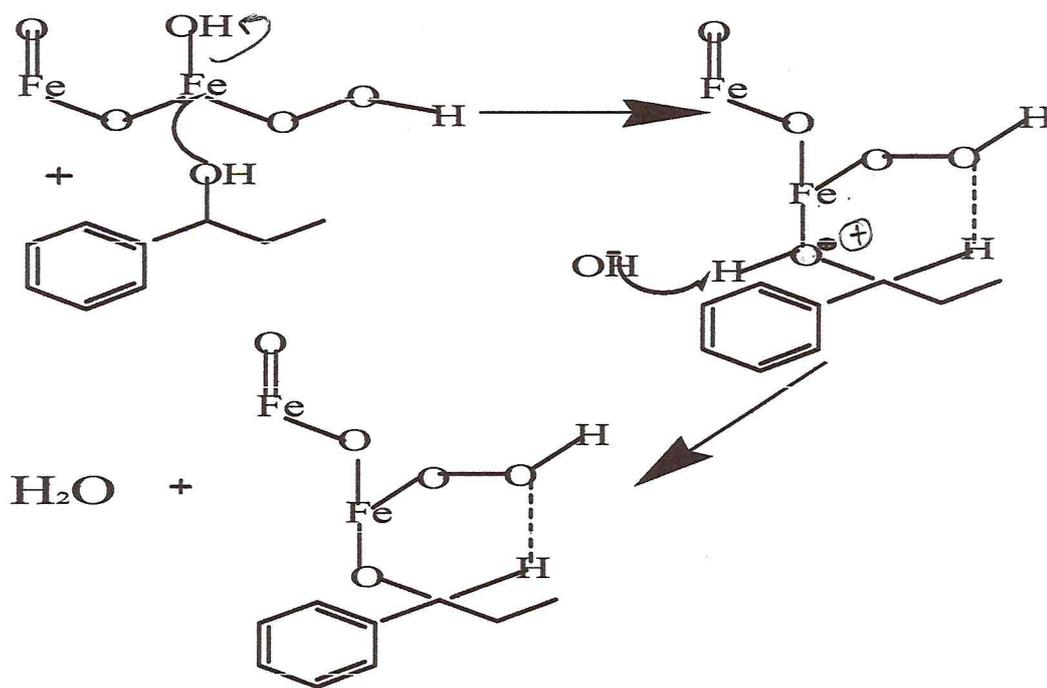
#### III.4.3. Mécanisme de l'oxydation de phenyl-1propanol-1 :

L'oxydation des alcools par des catalyseurs métalliques en présence de peroxyde d'hydrogène, nécessite des espèces oxo-métalliques comme oxydant actif [11]. Le mécanisme de l'oxydation de l'alcool selon la voie oxo-métallique nécessite trois étapes [12], l'activation du métal par l'hydroperoxyde suivie d'une étape de condensation avec l'alcool, a fin d'obtenir une cétone et rendre le métal à son état d'oxydation initial dans la dernière étape.

**Etape.1 : Activation de peroxyde d'hydrogène :**



**Etape.2 : Condensation d'une molécule d'alcool avec le complexe formé :**



Etape.3 : Formation du composé carbonylé et régénération du catalyseur

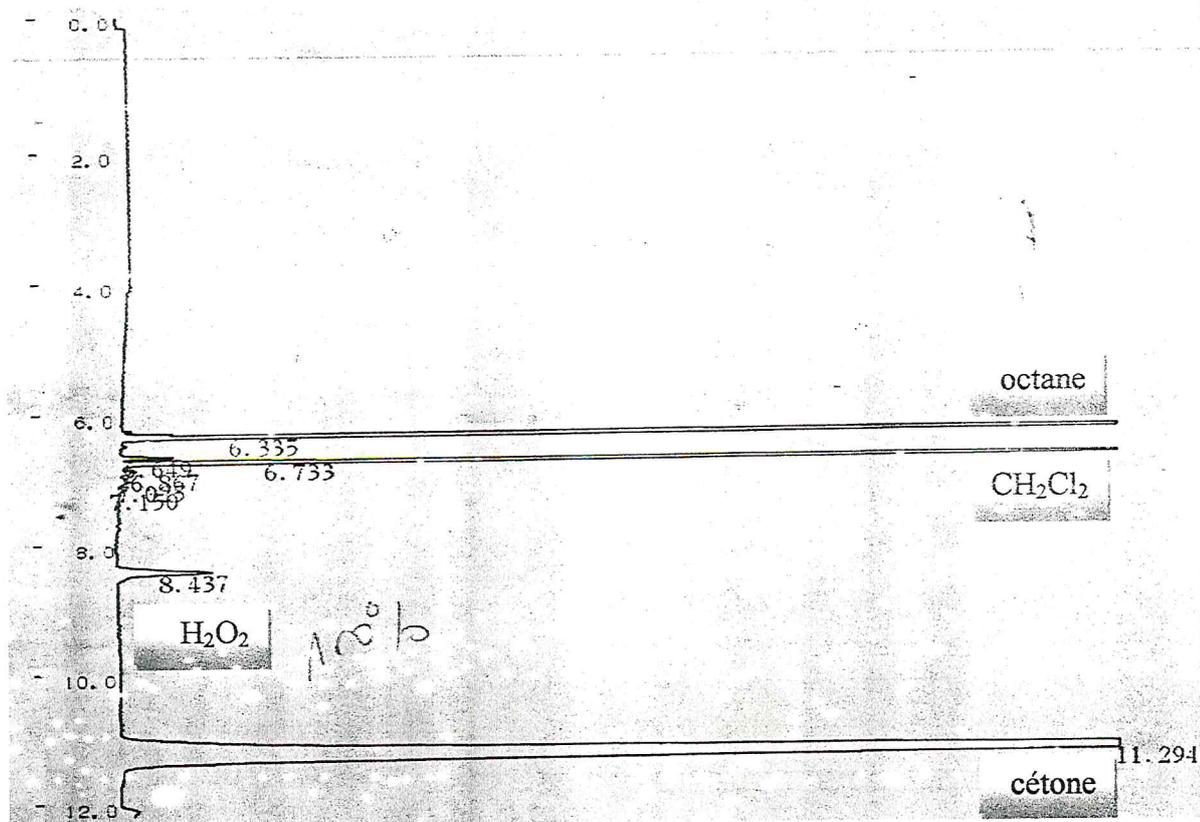
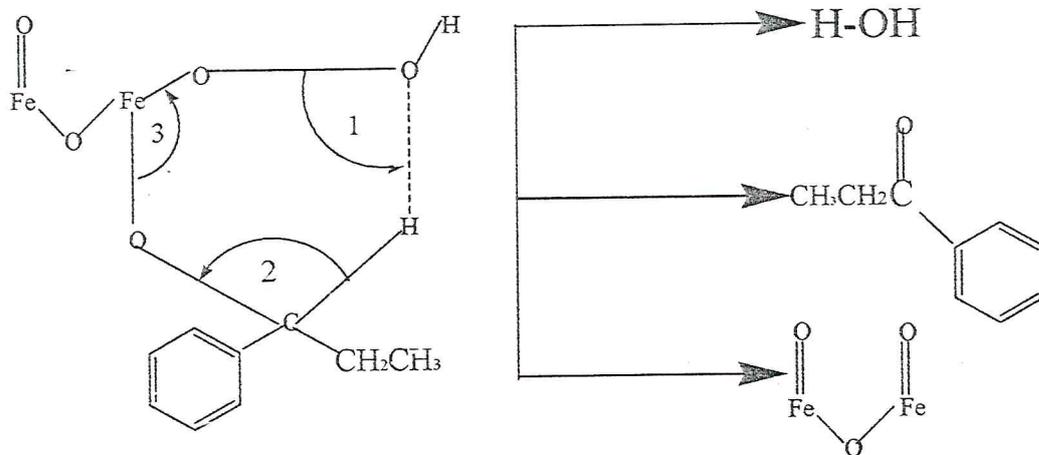


Figure III.18: Exemple de chromatogramme

---

**Bibliographie**

- [1] D. Chellal. Messad, «Thèse de doctorat 3<sup>e</sup> cycle» Alger, 1977.
- [2] Karakassides. M.A, petridis. D et Gournis, «Infrared Reflectance Study of Thermally Treated Li- and Cs-Montmorillonites» *Clays Clay Miner*, vol 45, 5, 1997.
- [3] Mingelgrin. U, Kliger. L, Gal. M et Saltzman. S, «the effect of grinding on the structure and behavior of bentonite, clays and clay mineral », 26, 1978.
- [4] F.A.Cotton et G. Wilkinson, advanced. *Inorganic. Chemistry*, (5<sup>th</sup> edn), W. John and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988, p. 680.
- [5] J. Madejova et P. Komadel, «Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods», *J. Clays and Clay minerals*, Vol. 49, 5, 2001.
- [6] O. Bouras, thèse de doctorat, université de Limoge, France, 2003.
- [7] D. Zhao, «Synthesis and characterization of pillared clays containing mixed metal complexes»:Ph.D.thesis.Jilin University. Chang Chung. P. R China. 1990.
- [8] I. Pálinkó, A. Molnár, J. B. Nagy, J.-C. Bertrand, K. Lázár, J. Valyon, and I.Kiricsi, « Mixed-metal pillared layer clays and their pillaring precursors», *J.Chem. Soc FaradayTrans.*, Vol.93, 1997.
- [9] Muzart. J, «Chromium-catalyzed oxidations in organic synthesis», *Chem. Rev.* 92, 1992, p.113-140.
- [10] M. Alizadeh, F. Farzaneh, M. Ghandi, «Heterogeneous catalysis in the liquid phase oxidation of alcohols by Cu (II) complexes immobilized between silicate layers of bentonite», *Jour of Mol Cata A: Chemical* 194, 2003.
- [11] R.A. Sheldon, *Top. Curr. Chem.* 164 (1993) 23.
- [12] R.A. Sheldon, *Chemtech* (1991) 566.

---

## *Conclusion*

---

L'introduction du fer conduit à l'augmentation de la distance basale de 12 à 15 Å. Cette augmentation montre la différence de taille entre le sodium et les polymères de fer intercalés. La présence mixte aluminium-fer joue un rôle positif. La distance basale passe de 16 à 18 Å. Pour les échantillons  $Fe/Al < 1$  la distance basale est de 18,4 Å. Cette distance basale correspond à la structure Keggin. Dans notre cas le fer est substitué à l'aluminium dans quelques sites de la structure.

Pour les échantillons ( $Fe/Al \geq 1$ ) des ponts mixtes formés sont moins volumineux que ceux de Keggin. La distance basale varie de 15 à 16 Å.

Les catalyseurs ainsi préparés sont testés dans l'oxydation de phenyl-1propanol-1 à température proche de la température ambiante et à pression atmosphérique, en utilisant le système oxydant « MMP-Fe ou MMP-Fe-Al /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ». le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est utilisé en excès (4 fois plus que l'alcool).

Cette analyse montre que la conversion de phenyl-1propanol-1 est réussie avec une bonne performance. Le taux de conversion avoisine la valeur de 95% avec une sélectivité de 100% en cétone correspondante, le phenyl-1propanol-1 en propiophenone. Il est à noter, que l'environnement du fer n'a pas d'effet remarquable sur la réaction d'oxydation du phenyl-1propanol-1.

Afin d'enrichir ce travail, on propose de développer d'autres rapports métal/ Argile supérieur.