

MA. 540-09-1

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

Faculté des Sciences

Département de Chimie

**MEMOIRE DE Master**

Spécialité: chimie moléculaire des complexes métalliques

**Par:**

*MLLE: Hamida Fatima zohra*

***Oxydation d'un alcool secondaire en présence de chrome  
déposé sur différents supports alumino-silicates***

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

*Mr A. BOULAHOUACHE*

*Chargé de cours*

*Président*

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

*maitre de conférence*

*Examinatrice*

*M<sup>eme</sup> O.MOHHAMED I*

*Professeur*

*Directrice de thèse*

MA-540-09-1

Blida, 2010

## المخلص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير محفز باستعمال مركب المونتموريونيت المتحصل عليه بعد تنقية البنتونيت المستخرجة من مناجم الغرب الجزائري (منطقة مغنية).

تم تعميم المونتموريونيت بواسطة متعدد الايونات الموجبة للكروم و الكروم-المنيوم بمختلف النسب المولية Cr\اضار (5, 10 و 20 غ/غ)، Al\Cr (0,0, 0,2, 0,5, 0,8, 1,0, 1,2, 2,5, 5,0 و 5,0 ميلمول\ ميلمول).

متابعة مختلف المحاليل المتمائة بواسطة الاشعة الفوق البنفسجية المرئية- (UV-vis).

اثبتت انه كلما كان الوقت اطول كان الانتقال نحو اطوال موجة كبيرة اهم.

تم دراسة خصائصها الفيزيوكيميائية بواسطة الاشعة السينية (DRX)، توهج الاشعة السينية (FX)، الامتزاز الفيزيائي للأزوت و الاشعة تحت الحمراء.

بينت النتائج المتحصل عليها أن المركبات المععدة بالكروم (Cr-غضار) أعطت مسافة بينية قارب 17Å بينما أظهرت المركبات المععدة بالكروم-المنيوم (Cr-Al-غضار) نتائج أحسن (مسافة بينية تتراوح بين 17 و 18Å).

تحليل الناتجة بواسطة الاشعة تحت الحمراء IR-TF أثبتت وجود موجة نوعية في حدود سم<sup>-1</sup> 1042 المركبات.

ختلط الى 1048 و 1054دالة على اهتزاز الرابطة، و التي تنتقل بعد التعميد البسيط و الم Si-O على التوالي. اضافة الى ذلك فقد ظهر تشابه في البنية بين الأعمدة ذات النسب Cr/Al < 1 و أعمدة الألمنيوم البسيط. إن عامل التسخين له أهمية كبيرة على النتائج المتحصل عليها. إن اختبار النشاط التحفيزي لهذه المركبات في تفاعل أكسدة 1-فينيل-1-بروبانول بواسطة فوق أكسيد-كيتون الهيدروجين تحت ضغط الأزوت سمحت بالحصول على نتائج جيدة.

## Résumé

Un catalyseur à base d'une montmorillonite obtenue par purification d'une bentonite de maghnia, est l'objet de cette étude.

La montmorillonite a été pontée au chrome et chrome-aluminium à différents rapports (Cr/argile (2, 5, 10 et 20 mmol. g<sup>-1</sup>) et Cr/Al (0.0, 0.2, 0.6, 1.0, 1.2, et 5 mmol. mmol<sup>-1</sup>)).

Le suivi des différentes solutions polymériques par spectrométrie UV-Visible, montre que le déplacement vers la plus grande longueur d'onde ( $\lambda$ ) est importante lorsque le temps s'accroît.

L'étude cinétique de ces solutions donne une réaction d'ordre 1.

Les matériaux préparés sont caractérisés par DRX, et spectroscopie IR-TF.

La montmorillonite pontée au chrome simple MMP-Cr montre une distance basale  $d_{001}$  d'environ 16 Å. La montmorillonite pontée au chrome-aluminium donne une distance basale supérieure 17 Å.

La spectroscopie IR-TF permet de mettre en évidence l'existence d'une bande caractéristique située à 1042 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de liaison Si-O.

La structure des piliers dans l'argile pontée mixte avec des rapports Cr/Al < 1 est semblable à celle de MMP-Al. Dans les piliers d'argile pontée mixte avec un rapport Cr/Al > 1 a une structure semblable à celle de MMP-Cr. Le traitement thermique a un effet non négligeable sur les résultats obtenus.

L'oxydation de 1-phényl-1-propanol, en présence d'hydrogène peroxyde (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sous une atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), conduit à la formation de cétone.

### *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire, département de chimie faculté des sciences.

Je remercie vivement le directeur du laboratoire le professeur R. Bellal et Mr. Boulahouache chef de département, pour leurs aides au cours de ma recherche.

Je remercie à ma directrice de thèse pour avoir dirigé mon travail, d'avoir facilité mon intégration, sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Je remercie Mr. L. benatallah, pour tous les précieux conseils, sa disponibilité, et ses orientations.

Mes remerciements sont destinés aussi aux membres du jury.

Je remercie M<sup>r</sup> Samir, ingénieur au laboratoire, pour avoir effectué les différentes analyses et son aide précieuse.

Un grand merci aux membres du laboratoire, sans distinction.

Je remercie tout spécialement ma mère et mon père, mon frère Mourad et mes sœurs Djamila, Oumaima et Sihame qui ont joué évidemment un très grand rôle dans mon éducation et formation. Leur soutien moral m'a été indispensable tout au long de mes études.

Un grand merci à mes amis : Benfodil, Duifi, Guerziz, Betbal, Briche, Benmihoub, Khaldi, Bouzidani, senna, akila ..... pour leur soutien.

## TABLE DE MATIERE

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION..... 1

## 1. LES ARGILES

1.1. Généralités .....3

1.2. Les argiles pontées.....6

1.3. Acidité des argiles.....6

1.4. Préparation des argiles pontées .....6

1.5. L'oxydation des alcools.....9

1.6. L'oxydation des alcools en présence de chrome.....11

1.7. L'oxydation des alcools en présence d'argile pontée .....11

## 2. PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS

2.1. Préparation des catalyseurs.....13

2.1.1. Purification et homoionisation de la bentonite.....13

2.1.2. Préparation de solution pontante .....16

2.1.2.1. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique.....16

2.1.2.2. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique-aluminique.....16

2.1.3. Préparation de l'argile à piliers .....17

2.1.3.1. Préparation de l'argile à piliers au chrome (MMP-Cr).....17

2.1.3.2. Préparation d' argile à piliers au Chrome-aluminium (MMP-Cr-Al).....18

2.2. Traitement thermique.....18

2.3. Méthodes et techniques de caractérisation.....21

2.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....21

2.3.2. La diffraction des rayons X .....21

2.3.3. Spectrométrie infrarouge.....	22
2.4. Analyse des produits de réaction.....	23
2.4.1. Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)...	23
2.4.2. Appareillages et conditions opératoires.....	23
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	
3.1. Introduction.....	26
3.2. UV-Visible .....	26
3.2.1. La solution pontante au chrome .....	26
3.2.2. La solution pontante au Chrome-aluminium.....	29
3.3.3. Etude cinétique.....	31
3.3.3.1. Etudes cinétiques pour la solution polymérique simple.....	32
3.3.3.2. Etudes cinétiques pour la solution polymérique mixte.....	36
3.4. La diffraction des rayons X.....	38
3.4.1. La purification de l'argile.....	37
3.4.2. Effet du rapport.....	39
3.4.2.1. Effet du rapport Cr/argile.....	39
3.4.2.2. Effet du rapport Cr/Al.....	41
3.5. Spectroscopie infrarouge.....	42
4.6. Tests catalytiques.....	46
3.6.1. Conduite de la réaction.....	46
Conclusion .....	50
Référence .....	52

APPENDICE A

APPENDICE B

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAU

Figure 1-1 : Représentations schématiques respectives des plans anioniques X (a), Y (b) et Z(c).

Figure 1.2: Représentation schématique d'un feuillet d'une montmorillonite.

Figure 2.1: purification et homoionisation de la bentonite.

Figure 2.2: schéma représentatif du processus de préparation de l'argile à pilier au fer.

Figure 2.3: schéma représentatif du processus de préparation de l'argile à pilier au chrome-aluminium.

Figure 2.4 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de 1-phenyl-1-propanol.

Figure 2.5 : Image d'un réacteur d'oxydation de 1-phenyl-1-propanol.

Figure 3.1: La variation de longueur d'onde, à la fonction du temps, de la solution polyhydroxy-chromique

a)  $\lambda_1$  : 1<sup>er</sup> longueur d'onde

b)  $\lambda_2$  : 2<sup>eme</sup> longueur d'onde

Figure 3.2 : Structure des espèces polymériques de chrome (III) (POHC).

Figure 3.3 : Représentation de la réaction de polymérisation d'une unité dimère.

Figure 3.4. Représentation graphique des bandes d'absorptions, en fonction du temps, d'une solution pontante Cr/Al.

(a)  $\lambda_1$  : 1<sup>er</sup> longueur d'onde

(b)  $\lambda_2$  : 2<sup>eme</sup> longueur d'onde

Figure 3.5: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1.

Figure 3.6: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 2.

Figure 3.7: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 3.

Figure 3.8: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

Figure 3.9: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

Figure 3.10: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

Figure 3.11: représentation graphique de l'étude cinétique de la solution polymérique mixte pour le rapport Cr/Al=0.2.

Figure 3.5: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1.

Figure 3.6: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 2.

Figure 3.7: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 3.

Figure 3.8: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

Figure 3.9: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

Figure 3.10: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

Figure 3.11: Représentation graphique de l'étude cinétique de la solution polymérique mixte.

Figure 3.12: Représentation graphique de l'étude cinétique de la solution polymérique mixte pour  $\lambda_2$ .

Figure 3.13: Spectre DRX de la bentonite :

a) argile brute.

b) argile purifiée.

Figure 3.14 : (a, b, c) Spectres DRX des échantillons pontés au chrome.

(a)-MMP-Cr = 5 mmol/g

(b)-MMP-Cr = 10 mmol/g

(c)-MMP-Cr = 20 mmol/g

Figure 3.15 : (a, b, c) Spectres DRX des échantillons pontés au chrome aluminium.

(a)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.0 mmol/mmol.

(b)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.6 mmol/mmol.

(c)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 1.0 mmol/mmol.

Figure 3.16: Spectre IR-IRTf de l'argile brute.

Figure 3.17: Spectre-IRTF de l'argile purifiée.

Figure 3.18: Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome.

Figure 3.19: Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome-aluminium.

Figure 3.20: Spectre IR-IRTF de l'argile pontée d'aluminium.

Figure 3.21 : Schéma représentatif de la réaction d'oxydation de 1-phenyl -1-propanol.

Tableau 1.1: propriétés texturales de argile pontées au chrome seul.

Tableaux1-2: propriétés texturales d' argiles pontée mixte (métal- chrome).

Tableau 1-3:propriété d' argile pontée et imprégnée de chrome.

Tableau. 3.1. La variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement à 75 °C, d'une Solution pontante polyhydroxy –chromique Cr/Argile = 5 mmol/g.

Tableau.3.2. Déplacement des bandes d'absorption, au cours du vieillissement d'une solution pontante polyhydroxy –chromique-aluminique, pour différentes valeurs du rapport Cr/Al.

Tableau3.3: Etude cinétique pour la solution polymérique simple.

Tableau3.4: Etude cinétique pour la solution polymérique simple pour  $\lambda_2$ .

Tableau3.5: Etude cinétique pour la solution polymérique mixte.

Tableau3.6: Etude cinétique pour la solution polymérique mixte pour  $\lambda_2$ .

Tableau 3.7 : Effet du rapport Cr / Argile sur la distance basale.

Tableau 3.8 . Effet du rapport  $(Cr + Al) / Argile$  sur la distance basale.

Tableau 3.9 : Effet du rapport Cr/argile sur la conversion de 1-phényl-1- propanol.

Tableau 3.10: Effet du rapport Cr/Al sur la conversion de 1-phényl-1- propanol.

## Introduction

La réaction catalytique est un procédé largement utilisé pour la transformation des composés organiques. La conversion des alcools, par ce procédé, trouve un intérêt constant dans la synthèse organique [3].

L'importance donnée à cette réaction est liée aux produits résultants (aldéhyde, acide carboxylique ... etc.). Ces composés constituent, en général, des intermédiaires utiles pour la préparation de plusieurs composés (médicaments, parfums, vitamines additifs alimentaires etc....) [3.4].

L'oxydation des alcools, en composés carboxyles est une transformation de synthèse fondamentale. Une large variété de réactifs a été développée pour cette réaction. Les bons attributs d'une procédure d'oxydation d'alcool inclus dans des conversions élevées, l'absence de produit secondaires, l'utilisation de réactifs disponibles, de faible coût, non toxique, des conditions modérées, une chimiosélectivité élevée et une compatibilité avec d'autres groupes fonctionnels.

L'utilisation du sel métallique (catalyse homogène) ou des ions métalliques supportés (catalyse hétérogène) permet de réaliser l'oxydation dans des conditions opératoires douces. Cependant, les catalyseurs homogènes ont des inconvénients. Ils nécessitent une étape de séparation chimique pour éliminer ou récupérer le catalyseur de milieu réactionnel. Les catalyseurs hétérogènes sont récupérés par une filtration.

Ce travail a pour but la valorisation des argiles du pays, très abondantes, utilisées dans la catalyse comme support, à la place des zéolites et du charbon.

C'est la bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite. La modification de la structure de la montmorillonite, en intercalant des pollicitations hydroxymétalliques permet :

- ✓ De créer des pores.
- ✓ D'élargir la distance basale.
- ✓ D'augmenter la surface spécifique.

Ce travail comprend deux parties. La première est l'étude bibliographique traitant des minéraux argileux et les réactions d'oxydation des alcools. La seconde partie concerne la préparation des catalyseurs à base d'argile, leurs caractérisations physico-chimiques et leur application dans la réaction d'oxydation d'un alcool secondaire.

Au cours de la préparation, les différentes solutions pontantes ont été suivies durant leur vieillissement par une étude spectroscopique UV-visible.

Les supports catalytiques préparés sont caractérisés par IRFT et DRX.

En fin, les catalyseurs ainsi obtenus Cr/Argile et (Cr-Al)/ Argile sont testés dans la réaction d'oxydation du 1-phenyl-1-propanol par de l'hydrogène peroxyde.

# CHAPITRE 1

## CHAPITRE 1

### *PARTIE THEORIQUE: les argiles*

#### 1.1 Généralités sur les argiles :

Les argiles sont des matériaux à usages multiples, utilisées depuis la plus haute antiquité. Elles présentent un intérêt considérable non seulement pour les géologues et les mineurs mais aussi pour les chimistes. L'intérêt porté aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, les surfaces qu'elles développent, la capacité d'échange, les propriétés thixotropie et colloïdales et le grand pouvoir gonflant dans l'eau.

La bentonite est une argile formée par la transformation naturelle des cendres volcanique. C'est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grise ou légèrement bleutée. Constituée essentiellement de montmorillonite (70%) d'où elle tient la majorité de ses propriétés [5].

Les minéraux argileux sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdre siliciques ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) et/ou éventuellement  $\text{AlO}_4^{5-}$ , et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques.

Ces tétraèdres et ces octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions "oxygène" et des groupements hydroxyle. Ces plans dénommés X, Y et Z sont représentés sur la Figure 1-1. Ils sont séparés par un espace dit interfeuillelet qui peut être occupé par des cations, éventuellement hydratés. L'ensemble feuillet-espace interfeuillelet forme une unité structurale. L'épaisseur de cette unité est appelée distance basale. C'est une caractéristique essentielle des minéraux argileux.

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

Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (T) s'arrangent selon un réseau hexagonal à deux dimensions. Ils sont liés entre eux par trois de leurs sommets et ce sur un plan, le sommet disponible pointant toujours du même côté du plan.

Les octaèdres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (O) où un cation  $\text{Al}^{3+}$  est entouré par six groupements hydroxyles ou atomes d'oxygène. Les deux principaux cations de cette structure sont  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . C'est pour cette raison que ces solides font partie de la famille des alimuno-silicates. On distingue les groupes suivant les arrangements des couches T.O :

- Le groupe de Kaolinite: le feuillet dans ce groupe est composé par l'empilement d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique (T-O) ou 1/1.
- Le groupe de smectite: dans ce groupe la couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques pour former un feuillet T.O.T 2/1.

Exemple: la montmorillonite (figure 1.1).

- Le groupe de chlorite contient une couche octaédrique liée à une entité T.O.T pour donner une feuillet (T.O.T).O ou (2/1/1).

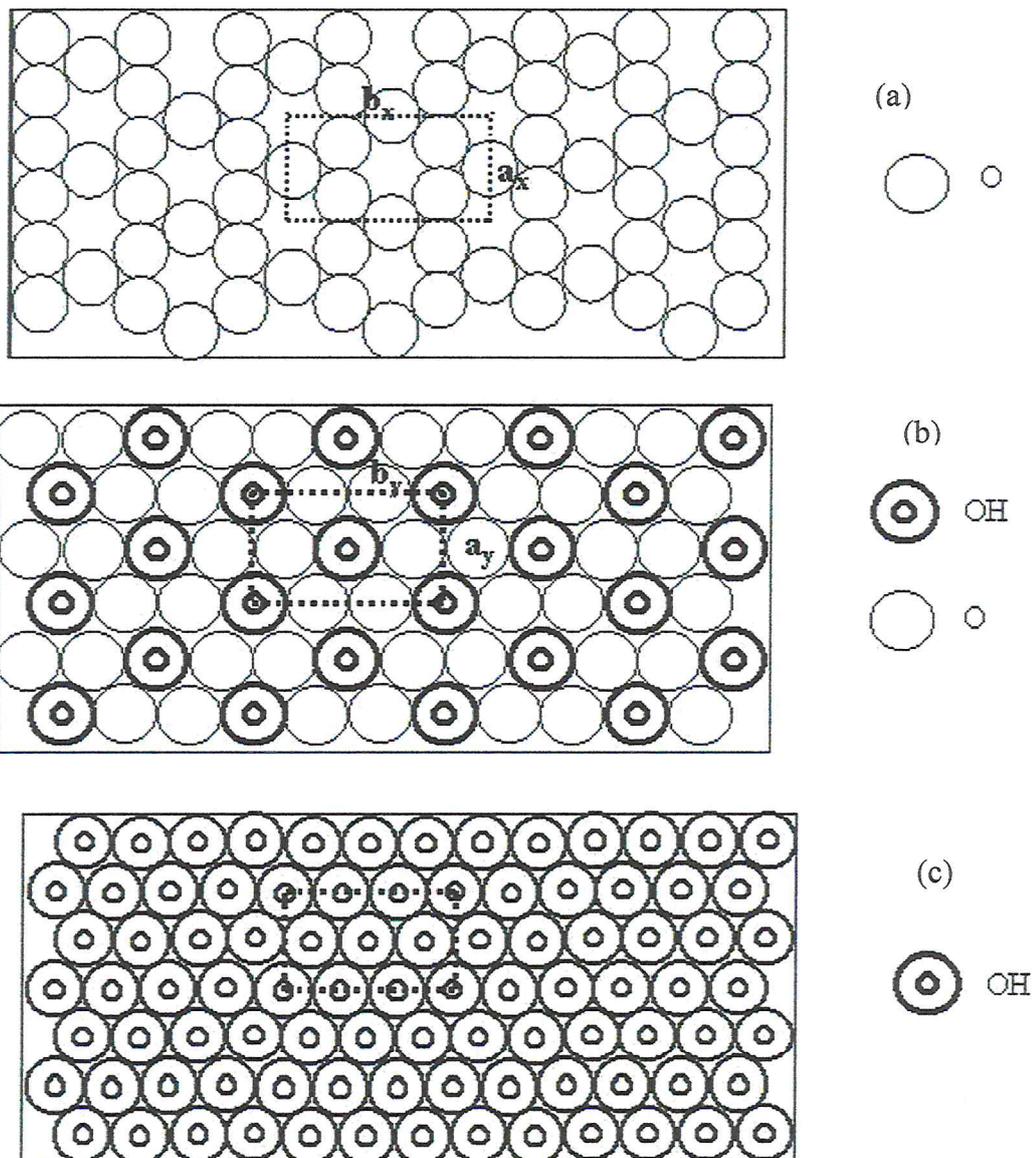


Figure I-1 : Représentations schématiques respectives des plans anioniques X (a), Y (b) et Z (c) [6].

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.

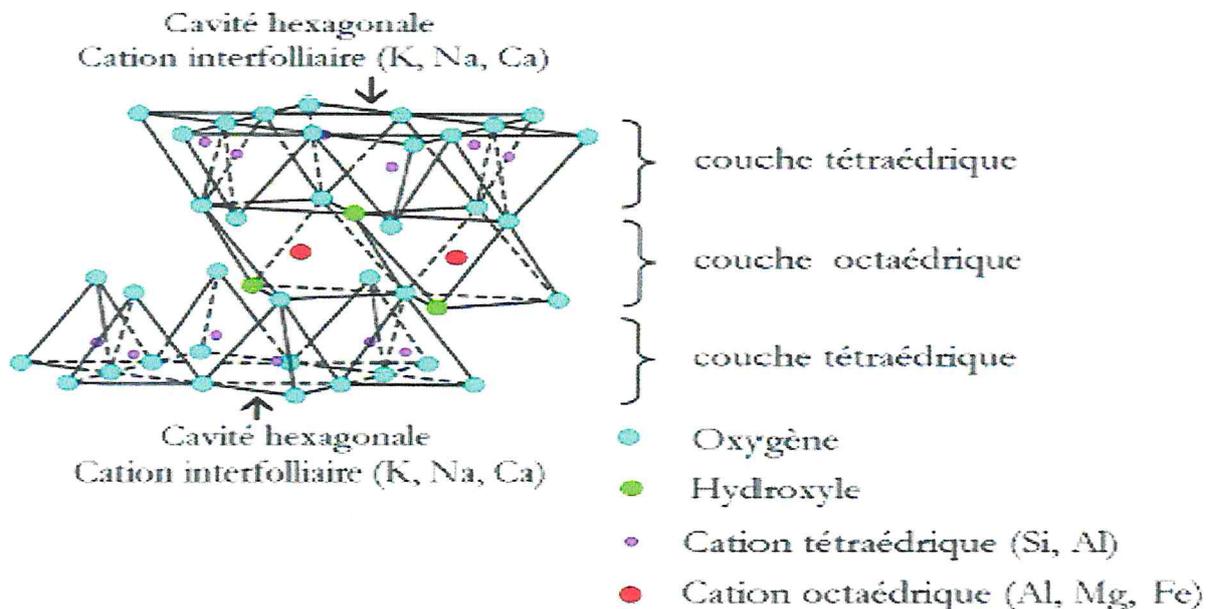


Figure 1.2: Représentation schématique d'un feuillet d'une montmorillonite

(Luckham et Rossi) [7].

Le degré d'hydratation du cation interlaminaire peut modifier, d'une façon plus ou moins marquée, la distance interfoliaire. La présence de cations interfoliaires favorise l'adsorption des vapeurs organiques entre les feuillets. Les argiles qui présentent ce comportement sont dites gonflantes [8]. Les cations interfoliaires sont normalement échangeables et leurs nombres constituent la capacité d'échange cationique (C.E.C) d'une argile. Celle-ci constitue une caractérisation typique de chaque famille argileuse. Dans le cas des montmorillonites, la valeur de C.E.C varie de 80 à 150 meq /100g [9].

Bien que les argiles aient plusieurs applications, leur inconvénient principal est le manque de porosité permanente. Ce problème peut être évité par la modification de l'argile en intercalant des polycations entre les feuillets.

## **1.2. Les argiles pontées:**

La préparation des argiles pontées a été présentée pour la première fois il y a une trentaine d'années. Son but est de produire de nouveaux matériaux pas chers et ayant des propriétés acido-basiques et redox importantes.

La préparation de ces solides est venue remplacer une intercalation des argiles avec des composés organiques instables à haute température. Des agents intercalants de différents types ont été utilisés et rapportés dans la littérature (composés organiques, métaux trichélates, complexes organométallique). Cependant leurs inconvénients sont le manque de stabilité thermique et la faible réactivité. Divers polycations métalliques ont été utilisés afin de palier à ces insuffisances. Des argiles avec des ponts multiélément sont été préparées [10-12].

## **1-3 Acidité des argiles:**

Les argiles peuvent présenter deux sortes d'acidité, l'acidité de Lewis et celle de Brønsted. Elles ont été mises en évidence dans les argiles pontées, par plusieurs méthodes classiques, comme l'absorption de la pyridine, la thermodesorption 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 acides de Lewis, et de Bronsted présente les bandes 1450, 1490, 1578 et 1620  $\text{cm}^{-1}$  et 1490, 1545, 1620 et 1638  $\text{cm}^{-1}$  [13] respectivement. Le traitement d'une argile pontée par un solide (surtout les acides inorganiques) améliore sensiblement l'acidité de Brønsted et même de Lewis [14].

La nature de l'argile, ainsi que la nature de l'oxyde métallique ponté contribuent à l'augmentation de l'acidité de l'argile d'une façon significative.

## **1.4. Préparation des argiles pontées:**

Les argiles pontées constituent une des familles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux développés par la technologie moléculaire. Ces solides sont obtenus par intercalation de l'argile avec des cations de différente nature, les quels augmentent l'espace basal et donnent des propriétés supplémentaires à l'argile.

Ces dernières années, beaucoup de travaux ont été effectués dans ce domaine. Beaucoup d'articles concernent la préparation, la caractérisation et les applications de ces solides [15,16].

D'une façon générale, le procédé expérimental, pour la synthèse d'une argile pontée, est décrit comme suit:

La suspension argileuse est mélangée à une solution contenant des polycations. Cette solution est préparée par l'hydrolyse d'un sel métallique avec une solution basique ou acide selon la nature du sel. La solution est vieillie, afin de polymériser un cation polyvalent.

La réaction entre les polycations et l'argile conduit à la substitution des cations échangeables dans l'espace de couche intercalaire de l'argile par les polycations.

L'argile est ensuite séparée et lavée. Le traitement thermique, à température modérée ou élevée, stabilise le cation polymère, et de ce fait empêche l'effondrement de l'espace de couche intercalaire et produit une structure poreuse.

Différents paramètres peuvent influencer le processus d'intercalation comme:

- ✓ La nature du cation métallique.
- ✓ Le temps de vieillissement.
- ✓ La température sous la quelle se fait la préparation.

Le pontage avec des polycations formés par  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  a été également étudié [17,18].

Les échantillons pontés au chrome sont étudiés par Tzou en collaboration avec Pinnavaia [19], les solutions préparées à 95°C et 36h donnent les meilleurs espacements basaux. La variation des rapports OII/Cr et Cr/argile montre que les rapports respectifs 2 à 40mmol/g représentent les valeurs optimales.

Le tableau suivant résume quelques travaux sur la préparation et la caractérisation des argiles pontées au chrome avec les différentes propriétés texturales. La surface spécifique obtenue dans ce cas est de 350 m<sup>2</sup>/g après la calcination à 350°C sous un flux d'argon. Une étude similaire à celle faite par Tzou et Pinnavaia a été entreprise sur une montmorillonite Algérienne par Khouli et coll [20]. Les résultats obtenus montrent que la montée de température et l'augmentation du temps de vieillissement de la solution intercalante 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. Dans le tableau 1.1 sont résumés les travaux sur la préparation et la caractérisation des argiles pontées au chrome, avec les différentes propriétés texturales.

Tableau 1.1: propriétés texturales des argiles pontées au chrome seul

Températures de calcinations	D <sub>001</sub> (Å)	S (m <sup>2</sup> /g)	References
110	22		[21]
500	16-17	98à286	-
400	17-19	165	[13]
240	8,95	91,83	[22]

La préparation des solides, à piliers mixtes a été largement étudiée. En effet, Zhao et Al [23] ont réalisé la préparation des solides à piliers de Cr–Al par l'hydrolyse des deux cations en même temps ou par l'addition de CrCl<sub>3</sub> aux polymères d'Al précédemment préparés.

D'autres solutions mixtes contenant le chrome et un métal autre que l'aluminium comme le fer ou le Zr, ont été préparées (tableau 1.2).

L'introduction d'un troisième élément comme le zirconium à la montmorillonite pontée a été rapportée [24].

Tableaux 1-2: propriétés texturales des argiles pontées mixtes métal- chrome:

Métal	Températures de calcinations (c°)	D <sub>001</sub> (A°)	S (m <sup>2</sup> /g)	Références
Cr-Al	480	17,6	164-181	[25]
	150	13,16-20,9	167-217	-
Si-Cr	500	46,5	423	[26]
Fe-Cr	-	26,8	190	[27]
Cr-Zr	-	18,2	254	[24]
Cr-Fe-Zr	-	18,7	260	

L'imprégnation d'une montmorillonite pontée au chrome, conduit à une baisse des propriétés texturales (tableau 1-3).

Tableau 1-3: propriétés des argiles pontées et imprégnées au chrome

Metal	Températures de calcinations (0°c)	D <sub>001</sub> (A°)	S (M <sup>2</sup> /g)	References
Cr-(MMP-Al)	200	13.8à18	258 et 327	[28]
Cr-(MMP-Fe)	300	12.96	43.53	[21]
Fe-(MMP-Cr)	240	10.50	67.56	

Ces matériaux, de différents précurseurs, ont été proposés comme catalyseurs pour l'oxydation des alcools, des oléfines, des composés aromatiques et d'autres composés organiques et aussi comme adsorbants de différents polluants organiques et minéraux.

### 1.5. L'oxydation des alcools:

Les alcools sont des substances chimiques utilisées dans de nombreuses synthèses. On peut les transformer par des réactions appropriées en d'autres composés. Ils se distinguent par deux types de réactions, faisant intervenir soit la liaison O-H soit la liaison C-O.

- ✓ L'oxydation d'un alcool secondaire donne en général une cétone :



- ✓ Un alcool primaire peut être oxydé en aldéhyde:



L'aldéhyde obtenu, peut à son tour être transformé, en partie ou complètement en :

- ✓ Acide par son oxydation.
- ✓ Ester par la réaction entre l'acide formé et l'alcool non transformé.
- ✓ Hemiacétal, favorisé par l'acidité du milieu, est oxydé ensuite en ester.

L'oxydation des alcools primaires et secondaires en composés carbonylés correspondants joue un rôle central en synthèse organique [29.30]. Des méthodes traditionnelles pour accomplir de telles transformations nécessitent l'utilisation de quantités stoechiométriques d'oxydants inorganiques, notamment des réactifs du chrome (VI). L'utilisation d'une source d'oxydant naturel disponible, comme l'oxygène moléculaire ou d'autres composés donneurs d'oxygène (l'eau oxygénée, l'acide peracétique, l'iodosylbenzène et les d'alkyles) sont les plus largement utilisés. En effet, les hydroperoxydes sont facilement disponibles, peu coûteux, ils sont généralement considérés comme étant des oxydants propres pour des oxydations avec catalyseur métallique. Divers types d'oxydation peuvent être réalisés en utilisant des catalyseurs homogènes. En raison des manques de réutilisation et le prix engendré pour cette procédure, d'importants efforts sont employés dans le domaine de l'oxydation en phase hétérogène, catalysée par des supports de métaux de transitions, afin d'obtenir de nouvelles réactions pouvant être effectuées dans des conditions convenables.

### **1.6. L'oxydation des alcools en présence du chrome:**

Le chrome est le métal le plus utilisé parmi les métaux de transition. Son pouvoir oxydant, même à température ambiante, pour un certain nombre de composés comme les alcools sont observés.

Les propriétés oxydantes du chrome sont modifiées par leur degré d'oxydation, présent dans le milieu réactionnel.

Naturellement, une telle classification peut être arbitraire, puisque le vrai catalyseur pourrait être une nouvelle espèce formée in situ avec un état d'oxydation différent que celui du catalyseur de départ.

Les sels et les complexes de chrome dans l'état formel (III) et (VI) ont été souvent employés. Par contre, les sels et les complexes dans l'état formel (VI) et (V) ont été rarement employés comme catalyseurs d'oxydations.

### **2.4. L'oxydation des alcools en présence d'argile pontée:**

Très peu de travaux sont réalisés sur les réactions d'oxydation des alcools catalysées par des argiles pontées au chrome. La montmorillonite pontée au chrome [31] permet l'oxydation des alcools primaires et secondaires, allyliques ou même benzyliques par l'hydroperoxyde tertio butylique anhydre, en aldéhydes et cétones avec une très bonne conversion. L'oxydation des alcools primaires est relativement lente. La fonction alcool secondaire est de préférence oxydée lors de l'oxydation d'un diol. En outre, le catalyseur peut être recyclé à la fin de la réaction, mais nécessite des conditions anhydres.

L'oxydation des alcools allyliques a été étudiée [31-32] en présence de ce système "Mont-Cr/TBHP" et conduit à la formation de l'aldéhyde correspondant.

L'oxydation du phényl -1-propnol-1 donne une conversion faible en propiophénone. L'argile intercalée au titane [33] catalyse la réaction d'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-én-1-ol par l'hydroperoxyde de tertio-butyle, en présence de tartrate de di-éthyle. Le produit principal de la réaction dépend du mode d'activation du catalyseur et de la température de réaction. Le solide non calciné est inactif en époxydation. L'argile calcinée à 773 K fournit l'acide hex-2-énoïque pour une réaction à T=273K et le tans-2,3- epoxyhexanol à température ambiante, avec un rendement de 50%.

Des catalyseurs à base d'argile algérienne modifiée, préparés dans notre laboratoire, ont été utilisés dans des réactions d'oxydation des alcools. Le système Mont-Al-Fe/TBHP [34], oxyde l'hexanol-1, La conversion ne dépasse pas 30% et la sélectivité en hexanal atteint 50% de la quantité convertie.

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

Les catalyseurs montmorillonite pontée au fer et imprégnée au palladium à 3% sont préparés. 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 de très 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) [35].

# ***CHAPITRE 2***

## CHAPITRE 2

### PREPARATION ET CARACTIRISATIONS DES CATALYSEURS

#### 2.1. Préparation des catalyseurs:

La préparation de l'argile à piliers de chrome et de chrome- aluminium demande:

- 1- La purification de la bentonite.
- 2- La préparation des solutions intercalantes.
- 3- L'intercalation et le pontage de l'argile par le chrome et le chrome-aluminium.

#### 2.1.1. Purification et homoionisation de la bentonite:

La montmorillonite obtenue, après élimination de la phase cristalline provient d'échange cationique entre le sodium et les ions échangeables de l'argile. La montmorillonite de diamètre inférieur ou égal à  $2\mu\text{m}$  sera l'objet de cette étude.

#### Mode opératoire:

1- Imprégnation de 500 g de bentonite dans un récipient contenant six litres d'eau distillée, avec agitation pendant 8h.

2-Homoionisation sodique grâce à une solution de chlorure de sodium Na Cl (1M).

Cette opération est répétée 5fois, pour assurer l'échange maximal des cations par l'ion de sodium ( $\text{Na}^+$ ).

3-L'élimination de l'excès d'ions de chlorure par lavage de la suspension argileuse avec de l'eau distillée, de façon à remplacer le volume de surnageant par l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.

4-La suspension argileuse est mise dans des cylindres gradués (éprouvette).

On procède à la récupération de la fraction de particules ayant le diamètre ( $<2\mu\text{m}$ ), par silphonage à l'aide d'une pipette Robinson-Kohn.

Les particules de diamètre supérieur à  $2\mu\text{m}$  se trouvent en dessous de 10cm de profondeur.

5-Récupération de la suspension argileuse par centrifugation (3000 trs/min).

6-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 cristallisoirs 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, Nous obtenons de la montmorillonite homoionique sodique, nous la symboliserons par "Na-MMT".

7-Séchage dans une étuve à 50°C pendant quatre jours Le mode opératoire du traitement de la bentonite est schématisé dans l'organigramme illustré ci-dessous figure (2-1).

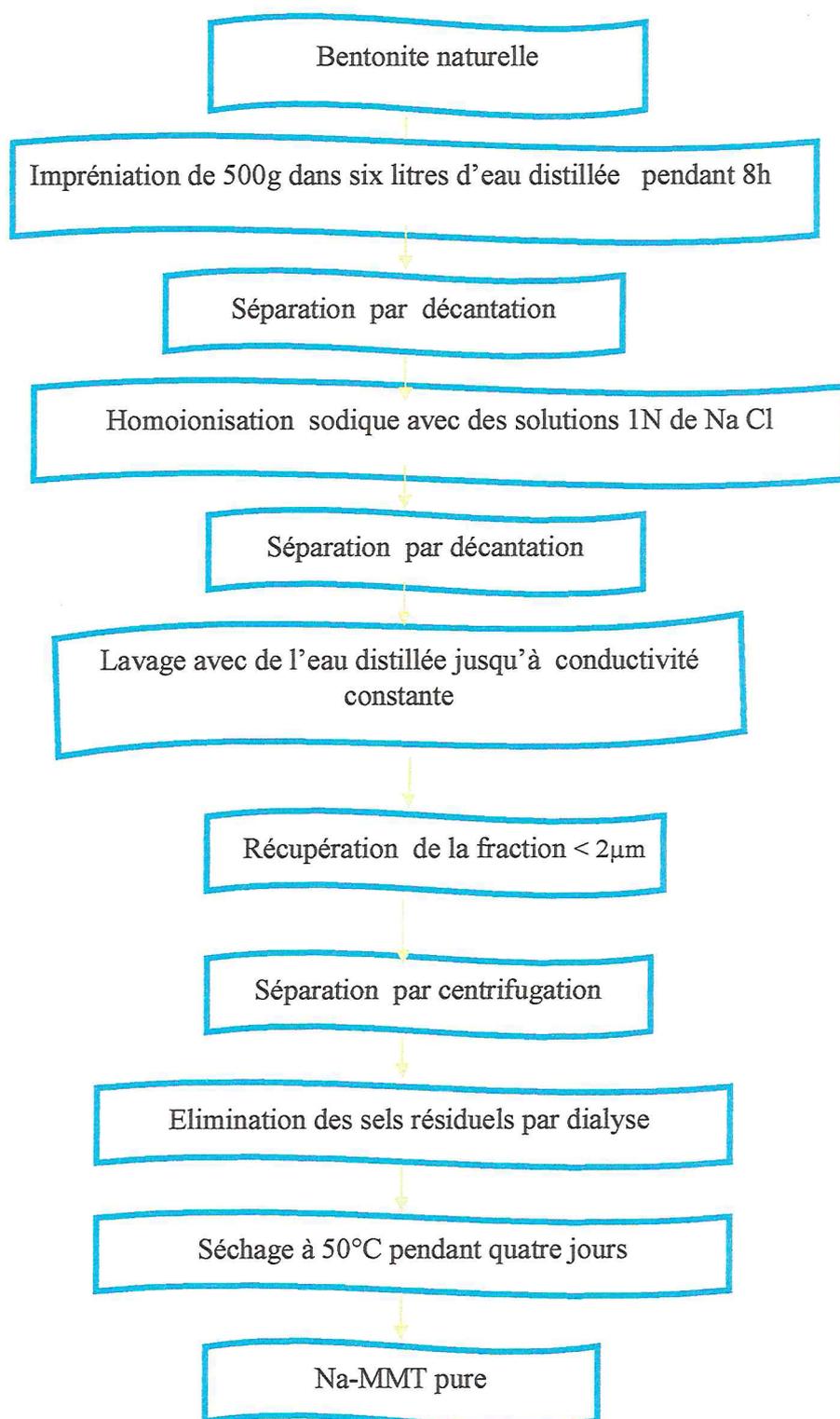


Figure 2.1: purification et homoionisation de la bentonite.

### **2.1.2. PRÉPARATION DES SOLUTIONS PONTANTES:**

On prépare plusieurs solutions pontantes, à base de chrome et de chrome aluminium. La préparation des solutions pontantes consiste à titrer la solution du sel métallique par une solution basique, à l'aide d'une pompe péristaltique à un faible débit, et une forte agitation. Ceci permet d'homogénéiser le mélange, afin d'éviter le développement de grandes concentrations locales de base, qui peuvent mener à une précipitation prématurée de l'hydroxyde du métal. La préparation des solutions intercalantes polyhydroxy-chromique et polyhydroxy-chromique-aluminique est réalisée comme suit:

Conditions de la Préparation d'argile à pilier au chrome	Conditions de la préparation d'argile à pilier au chrome -aluminium
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>[\text{OH}] / [\text{Cr}] = 2</math> [22]</li> <li>▪ <math>[\text{Cr}] = 0.1</math></li> <li>▪ <math>[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.1</math></li> <li>▪ Cr/argile: 2, 5, 10, 20 mmole.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>[\text{OH}] / [\text{Cr} + \text{Al}] = 2.4</math></li> <li>▪ <math>[\text{Cr}] = 0.1 \text{M}</math></li> <li>▪ <math>[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.1 \text{M}</math></li> <li>▪ <math>[\text{Al}] = 0.1</math></li> <li>▪ <math>[\text{Cr}]/[\text{Al}] = 0.2, 0.6, 1, 2, 5, 20</math> mmole/mmole.</li> </ul>

#### **2.1.2.1. Préparation de la solution polyhydroxy chromique:**

- ❖ La préparation du polyhydroxy-chromique se fait par mélange du nitrate de chrome  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , et une solution basique de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- ❖ La titration se fait goutte à goutte à faible débit (0,2 ml/min) sous forte agitation.
- ❖ Les solutions à différents rapports, sont préparées à une température de  $75^\circ\text{C}$ , pendant 36 heures.

#### **2.1.2.2. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique-aluminique:**

La préparation de polyhydroxy-chromique-aluminique est réalisée selon les conditions optimisées par Y. Yang et D. Zhao (22,19) et qui sont:

- ❖ Un temps de vieillissement de la solution de 14 jours à température ambiante, suivi de 4 heures à 90°C sous reflux.
- ❖ Le mélange de la solution de nitrate de chrome  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et la solution de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , est dosée goutte à goutte, par une solution de carbonate de sodium, avec un débit de 0.2ml/min et une forte agitation.
- ❖ Laisse au repos pendant 14 jours à la température ambiante, suivie de 4 heures à 90°C sous reflux.

### **2.1.3. Préparation de l'argile à piliers:**

On propose de synthétiser des complexes montmorillonite intercalée, caractérisés par de grandes distances basales et thermiquement stables.

#### **2.1.3.1. Préparation de l'argile à piliers au chrome (MMP-Cr):**

Le principe est basé sur l'échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique déjà préparée. 1.5g de montmorillonite sodique, dispersée dans l'eau distillée, est laissée sous agitation magnétique pendant 24h pour hydrater les feuilles d'argile.

L'intercalation consiste à doser la suspension argileuse avec la solution polymérique, sous un débit de 0.2 ml /min. On laisse le mélange sous agitation pendant 4h pour assurer un bon échange cationique.

- L'argile est séparée par centrifugation.
- Plusieurs lavages à l'eau distillée, sont nécessaires pour éliminer l'excès de sels.
- La montmorillonite intercalée est séchée dans une étuve à 50°C pendant 4 jours.
- Le traitement thermique se déroule à 200°C pendant 2h sous un flux de 5l/h avec une montée en température de 5°C/min.

### **2.1.3.2. Préparation des argiles à piliers au chrome –aluminium (MMP-CrAl):**

Les conditions de préparation sont les suivantes:

- La suspension argileuse 1.5g de l'argile dans l'eau distillée.
- Un rapport [Al+Cr] / MMT-Na<sup>+</sup> égal 10mmol/ 1.5g.
- 1.5g d'argile dispersée dans l'eau distillée est agitée pendant 24h.
- La suspension est dosée ensuite avec la solution polymérique (débit = 0.2 ml/min).
- Le mélange est laissé sous agitation pendant 4h.
- Le mélange ainsi obtenu vieillit pendant 2h sous agitation, puis soumis à centrifugation.
  
- La montmorillonite intercalée est séchée dans une étuve de séchage à 50°C pendant 4 jours, puis traitée à 300°C avec une montée en température de 5°C.

### **2.2. Traitement thermique:**

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

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

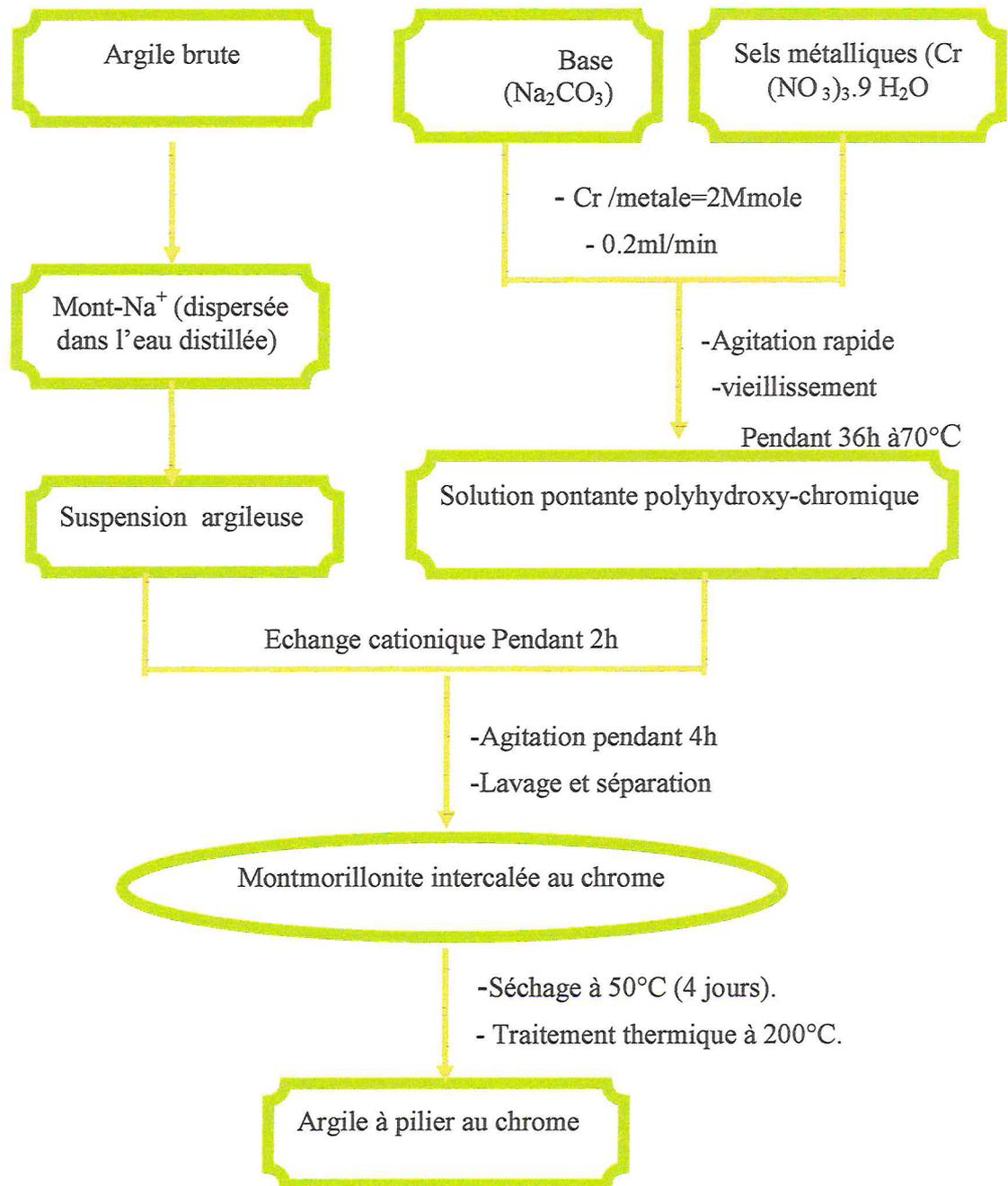


Figure 2.2: schéma représentatif du processus de préparation de l'argile à pilier au chrome.

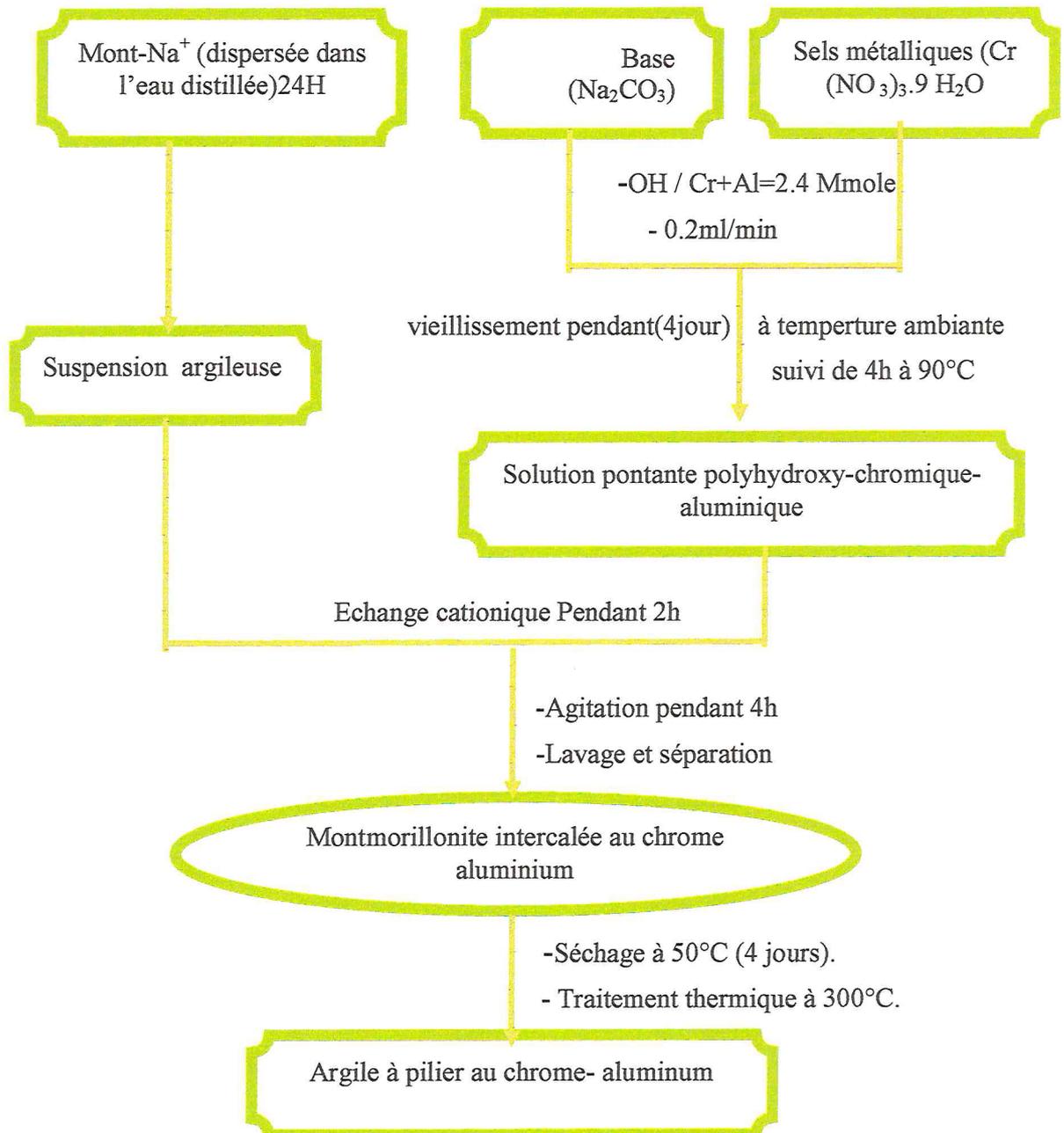


Figure 2.3: schéma représentatif du processus de la préparation de l'argile à pilier au chrome-aluminium.

### 2.3. Méthodes et techniques de caractérisation:

La caractérisation des échantillons préparés selon différentes méthodes techniques permet de voir les transformations subies par la montmorillonite, avant et après le pontage. D'abord, les différentes solutions intercalantes sont suivies par l'UV-vis au cours de vieillissement. La chromatographie en phase gazeuse est utilisée à la fin, pour analyser les produits de réaction

#### 2.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible:

Les spectres d'absorption sont enregistrés en solution aqueuse, dans des cuves en quartz de trajet optique 1cm, dans la gamme spectrale de 350 à 600 nm. L'appareil utilisé, de marque SHIMADZU type 1201, est contrôlé par un logiciel sous Windows.

#### 2.3.2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux solide (roches, cristaux, minéraux, argile...), présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et des plans réticulaires tridimensionnels.

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W.Rantgen à Wüzbug en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découvert "rayon X" avec le "X" comme l'inconnu en mathématique. Les rayons sont produits après éjection d'un électron interne d'un atome excité. A la suite de la découverte des rayons, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux. En effet en 1912 le physicien Laüe détermine, grâce à un réseau cristallin, la longueur d'onde de rayon X. Il devint possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les plans, grâce à ces mêmes rayons.

#### Principe

Les corps cristallins sont considérés comme des assemblages de plans réticulaires. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral

considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plans (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg, tel que

$$\sin\theta = n\lambda/2d_{(h, k, l)} \quad \text{ou encore} \quad n\lambda = 2d_{(h, k, l)} \sin\theta$$

Où

d : distance réticulaire.

$\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement (Å).

$\theta$ : l'angle de diffraction exprimé 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 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). 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 séchées lentement à température ambiante, soit sous forme désorientée en poudre.

### 2.3.3. Spectrométrie infrarouge:

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse vibrationnelle. Il s'agit d'une technique d'analyse fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle permet de caractériser les fonctions chimiques du produit organique, inorganique, cristallisé ou amorphe, par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence. Donc il est possible d'identifier une substance inconnue, parce que chaque molécule possède ses propres caractéristiques IR.

Dans notre travail, cette technique va nous permettre d'obtenir un certain nombre de renseignements (structure, pontage....) concernant les argiles utilisées. Les analyses ont été effectuées sur un appareil (FTIR 8900, Shimadzu, logiciel IPER.IR).

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr(1/200 en poids).

## 2.4. Analyse des produits de réaction :

### 2.4.1 Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG) :

La chromatographie est une technique d'analyse qui 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 traverse la colonne. Cette durée est appelée temps de rétention.

### 2.4.2. Appareillage et conditions opératoires :

L'analyse chromatographique a été effectuée au laboratoire de méthode d'analyse physique, au niveau du 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: helium (He).
- ◆ Température de la colonne: l'analyse est effectuée à programmation de température de 40°C jusqu'à 140°C puis fixé 2min, avec une vitesse de chauffage de 6°C/min.puis fixé pendant 2min à 140°C, le débit de la phase mobile est de 140mpa.
- ◆ Débit de la phase mobile 20 ml/min avec une pression de 80 Mpa pendant 4min .
- ◆ Temperature de l'injecteur 200°C.

- ◆ Temperature du détecteur 220°C puis augmente 140mpa.
- ◆ Le temps d'analyse 12min
- ◆ attuniation est egale à unavec une sensibilité de 1400.

Finalement le schéma ci-dessous montre le montage de la réaction et ces accessoires :

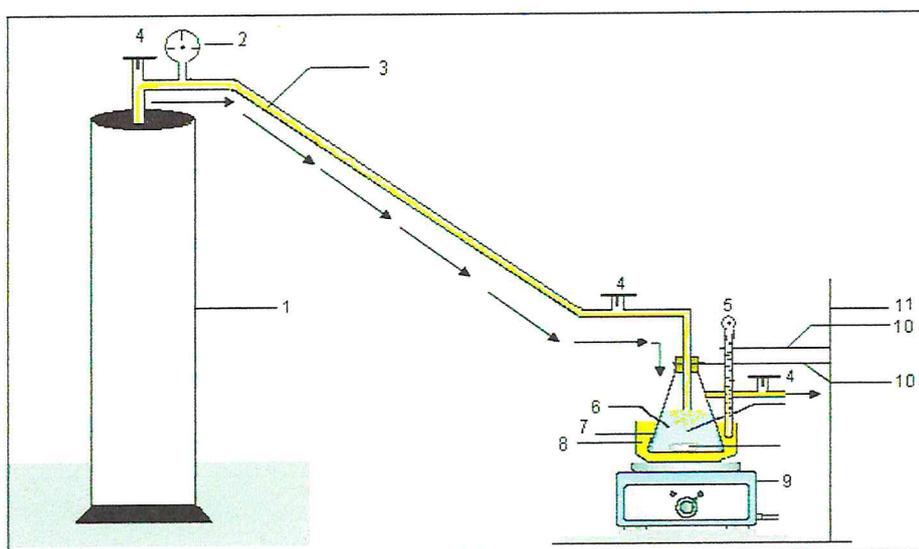
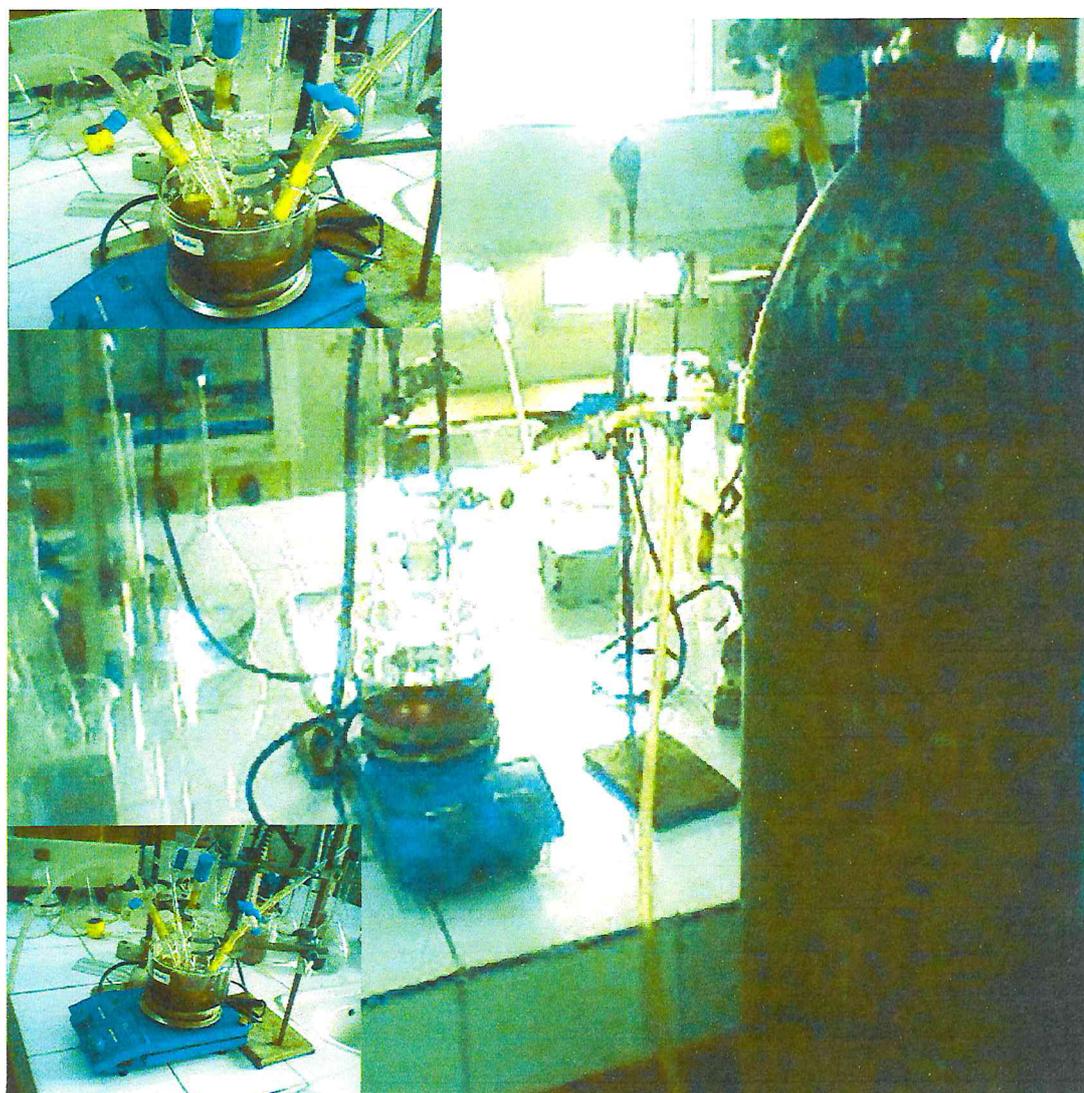


Figure 2.4 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de 1-phenyl-1-propanol.

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



*Figure 2.5 : Image d'un réacteur d'oxydation de 1-phenyl-1-propanol.*

# *CHAPITRE 3*

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DUSCUSSION

#### 3.1. Introduction:

L'obtention d'un matériau microporeux, destiné à la catalyse stable thermiquement, à partir de la montmorillonite, intercalée au chrome seul et en alliage avec l'aluminium, est le but de ce travail. Le matériau préparé est caractérisé, par différentes techniques, complémentaires.

On établit une «carte d'identité», qui donne accès aux informations permettant de comprendre et d'agir sur son comportement.

#### 3.2. UV-visible:

L'étude de la solution polymérique préparée pour l'intercalation de l'argile a été suivie par spectrométrie UV-Visible.

##### 3.2.1. La solution pontante au chrome:

La solution de nitrates de chrome nanohydratée ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) a une couleur bleutée, due essentiellement [36] aux ions du chrome monomérique  $\text{Cr}^{3+}$ . Deux bandes d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$  caractéristiques sont apparues, la première située à 407 et la deuxième à 574 nm (tableau 3.1).

La même remarque est observée au cours de l'hydrolyse [37] de la solution pontante du polyhydroxy -chromique. En effet, Lorsqu'on ajoute la solution du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à la solution de chrome, la couleur change graduellement du bleu-vert au vert foncé. Ce virage est accompagné d'un décalage dans les longueurs d'ondes  $\lambda_{\text{max}}$  au cours du temps.

Tableau. 3.1. La variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement à 75 °C d'une Solution pontante polyhydroxy chromique Cr/Argile – 5 mmol/g

Rapport Cr /Argile Temps (h)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)
0	576	410
1	578	412
2	580	414
3	582	416
4	584	418
24	587	421
30	588	422
36	588	422

Le tableau 3.1 montre que le temps du vieillissement et la température a un effet très important sur le déplacement des bandes d'adsorption. Plus le temps est important plus le déplacement des bandes d'adsorption est importante, elle varie de 576 à 588 pour  $\lambda_1$  et de 410 à 422 pour  $\lambda_2$ , à la fin de l'hydrolyse on remarque que les deux longueurs d'ondes restent constantes. Il nous a semblé intéressant de présenter graphiquement les déplacements des bandes d'adsorption en fonction du temps. La figure 3.1 montre la variation de longueur d'onde au cours du temps.

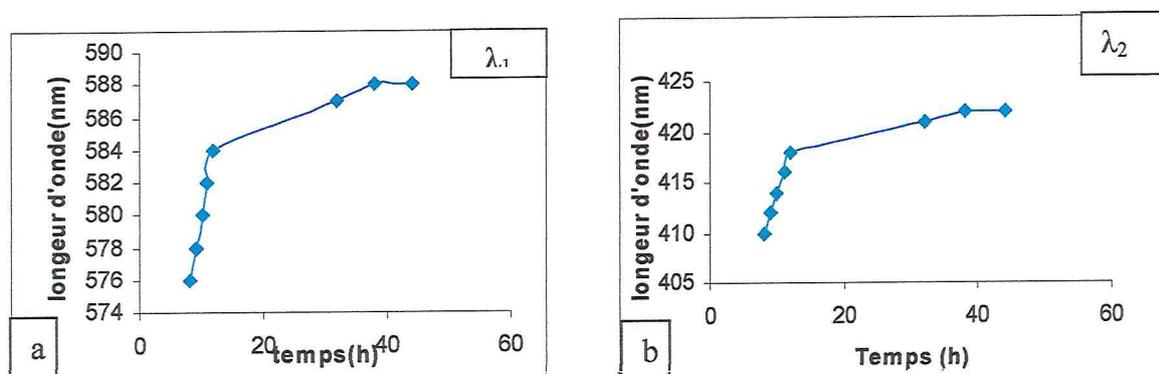


Figure 3.1: La variation de longueur d'onde au fonction du temps de la solution polyhydroxy – chromique

- a)  $\lambda_1$  : 1<sup>er</sup> longueur d'onde  
 b)  $\lambda_2$  : 2<sup>eme</sup> longueur d'onde

Plusieurs auteurs, notent la présence de nouvelles espèces plus importantes que le chrome monomère  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ . Ces espèces, montrent la présence d'un dimère [38-41] de formule brute  $[(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8)^{4+}]$ , trimère [41.42] de formule  $[(\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9)^{5+}]$  et un tétramère formé par la réaction de deux dimères. Il est présent sous forme ouverte  $[(\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{11})^{6+}]$  et/ou fermée de formule  $[(\text{Cr}_4(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_{10})^{5+}]$  [19.43] et d'autres taille plus grande comme le penta et le hexamère [19.44] sont aussi observées. Ces résultats, regroupés par Drilja et al [45], sont présentés par la figure 3.2.

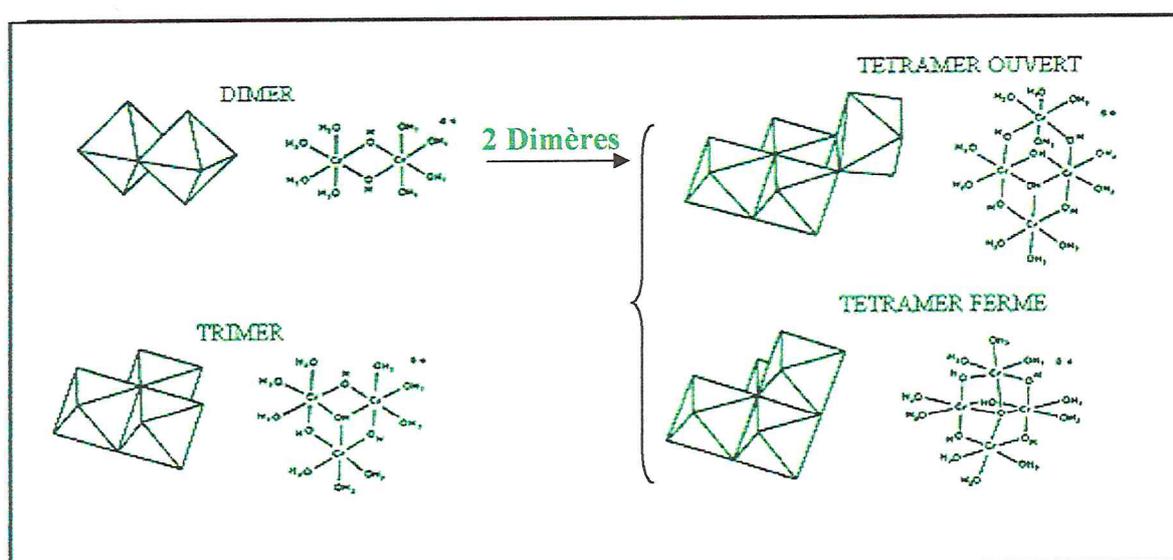


Figure 3.2 : Structure des espèces polymériques de chrome (III) (POHC).

L'hydrolyse du chrome, pour former les unités oligomériques, est envisagée comme le déplacement des protons dans la sphère du cation métallique, à partir des molécules d'eau.



En fin de réaction, des unités oligomériques sont formées [46] et toutes les molécules d'eau ont perdu leurs protons.

Les unités formées peuvent à leur tour donner des polymères de grande taille, liées par des ponts oxo ou hydroxo.

Un exemple, dans ce cas, est proposé par A. Drilja et coll [47], qui suit la polymérisation d'un dimère (figure 3.3).

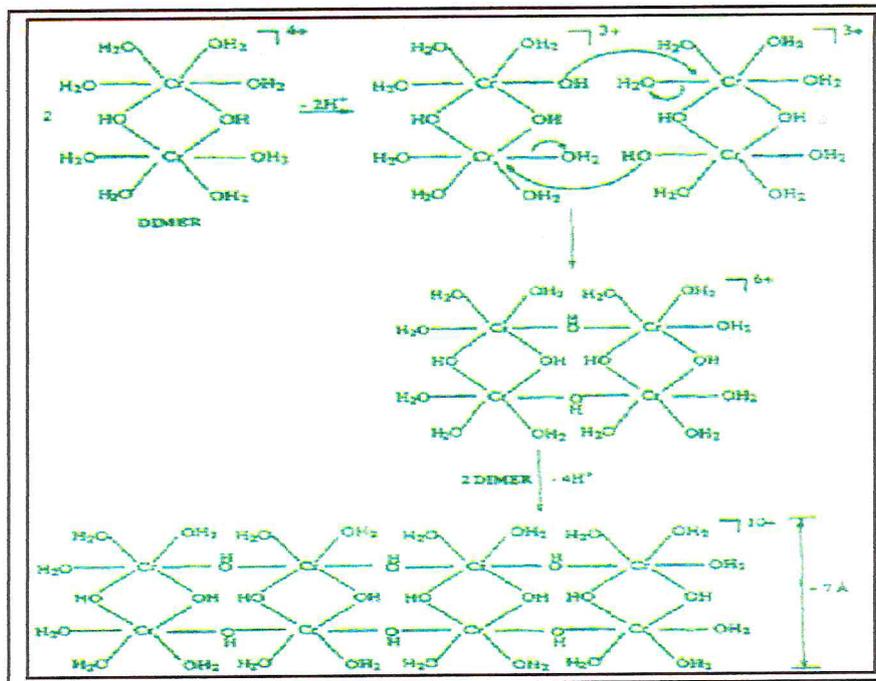


Figure 3.3 : Représentation de la réaction de polymérisation d'une unité dimère.

Les molécules d'eau coordonnées sur cette unité (à une dimension de  $5 \times 7 \text{Å}^\circ$  approximativement), peuvent perdre leurs protons pour former un tétramère, qui fait suivre la même réaction, en présence des autres unités dimères, pour obtenir finalement un polymère d'une structure planaire d'une épaisseur d'environ  $7 \text{Å}^\circ$ .

### 3.2.2. La solution pontante au chrome-Aluminium:

Le temps et la température de vieillissement de la solution pontante mixte sont des facteurs qui orientent le déplacement des bandes d'adsorption du chrome.

En effet, l'expérience montre d'une part, que le vieillissement a un effet très notoire sur le déplacement des bandes d'absorption du chrome dans la solution de chrome-aluminium.

Plus le temps est important, plus le déplacement vers les plus grandes longueurs d'ondes est important.

D'autre par, le rapport Cr/Al joue un rôle très important sur le déplacement des bandes. On remarque que plus le rapport est grand plus le déplacement est important.

La présence d'aluminium conduit à la formation d'espèces autres que celles formées dans la solution de chrome simple.

Tableau.3.2. Déplacement des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante polyhydroxy-chromique-aluminique pour différentes valeurs du rapportCr/Al

Rapport Cr/Al mmol/mmol	0.2		1.0		5.0	
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
1	575	407	577	412	579	414
3	576	408	578	413	580	415
4	577	409	579	413	580	415
24	578	411	580	414	581	416
48	578	412	580	414	581	416
72	579	412	580	415	582	417
96	579	413	581	415	582	417
144	580	413	581	416	583	418
168	580	414	582	416	583	418
192	580	414	583	417	584	419
240	581	415	584	417	584	419
264	582	416	585	418	586	420
312	582	416	585	418	586	420
336	582	416	585	418	586	420

D'après le tableau 3.2 on remarque que :

- La variation des longueurs de la solution polymérique varie légèrement pour les différents rapports Cr/Al. Le déplacement déclenche de 575, 577 et 579 pour  $\lambda_1$  et de 407, 413, 415 pour  $\lambda_2$  respectivement avec le rapport Cr /Al = 0.2, 1 et 5
- Plus le temps de vieillissement est élevé plus la variation des longueurs d'ondes est importante pour les différents rapports Cr/Al.
- La présence de l'aluminium conduit à un ralentissement notable de la polymérisation du chrome. En effet, pour les solutions intercalantes simples, en absence d'aluminium

la polymérisation du chrome est réalisé au bout de 36 heures, alors que pour les solutions mixtes, cette dernière nécessite 336 heures.

- Pour les rapports  $Cr / Al < 1$  les longueurs d'ondes sont moins importantes de celles de la solution polymérique simple ( $\lambda_1 = 588$ ,  $\lambda_2 = 422$  pour la solution simple et  $\lambda_1 = 582$ ,  $\lambda_2 = 416$  pour la solution mixte) cette faible variation est due à la présence d'une quantité importante d'aluminium.
- Pour les rapports  $Cr / Al \geq 1$  les longueurs d'ondes sont proches de celle de la solution polymérique simple ( $\lambda_1 = 588$ ,  $\lambda_2 = 422$  pour la solution simple et  $\lambda_1 = 586$ ,  $\lambda_2 = 420$  pour la solution mixte). Ici le chrome se comporte de la même manière qu'en absence d'aluminium.

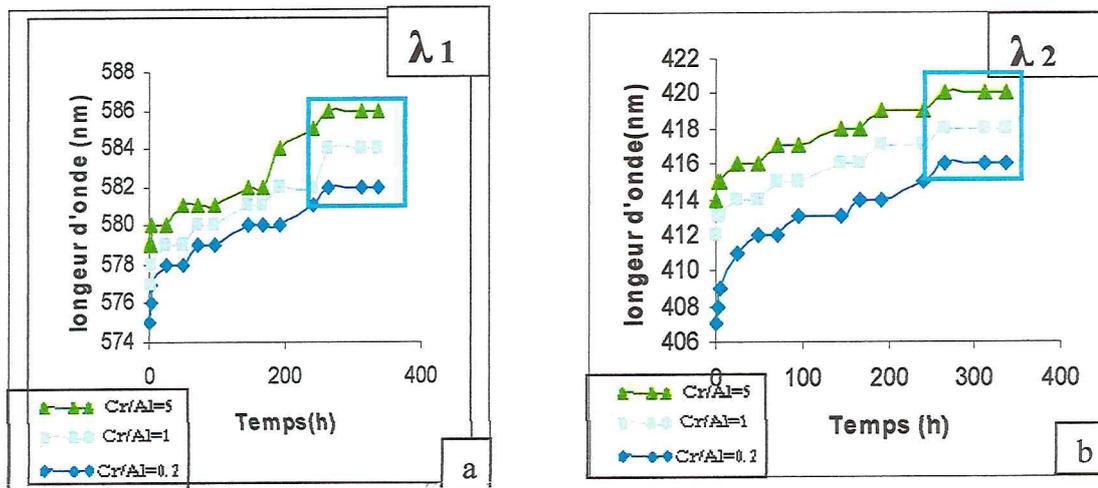


Figure 3.4. Représentation graphique des bandes d'absorption à la fonction du temps d'une solution pontante  $Cr/Al$ .

- (a)  $\lambda_1$  : 1<sup>er</sup> longueur d'onde  
 (b)  $\lambda_2$  : 2<sup>eme</sup> longueur d'onde

La figure 3.4 montre une légère augmentation des longueurs d'onde au cours du temps pour chaque rapport  $Cr/Al$ . On observe aussi que la longueur d'onde est restée stable à partir des dixièmes jours pour tous les rapports.

### 3.3.3. Etude cinétique:

L'analyse spectrophotométrie d'absorption UV -Visible est une technique utilisée pour différente étude cinétique en phase liquide. Elle nous permet, dans plusieurs cas de suivre la réaction in situ 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 :

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

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

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

$\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce considérée à la longueur d'onde habituellement exprimée en mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>.

### Etudes cinétiques:

Il nous a semblé intéressant de faire une étude cinétique de l'hydrolyse du Cr. 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.

#### 3.3.3.1. Etudes cinétiques pour la solution polymérique simple:

- Réaction d'ordre 1:

Un seul réactif intervient dans la détermination de la vitesse

considération la reaction générale:



$$A \text{ t} = 0 \quad [A] = a \quad 0$$

$$A \text{ t} = t \quad [A] = a - x \quad x$$

caractirisée par une loi de vitesese différentielle de la forme

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (1)$$

c'est une réaction de premiér ordre puisque la vitesse est directemen proportionnelle à  $[A]$  et ne dépend que de  $[A]$ . l'équation (1) peut s'écrire

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt.$$

L'intégration de cette équation donne:

$$\ln [A] = -kt + \ln [A_0].$$

Ou

$$\ln[A]/[A_0] = -kt.$$

Pour savoir que la réaction



est d'ordre 1, il nous suffit de représenter graphiquement les variations de  $\ln[A]$  en fonction du temps, à partir de données expérimentales; si la courbe obtenue est droite, nous en déduisons que la réaction est d'ordre 1. De plus, en déterminant graphiquement la pente de cette droite, nous obtenons aisément la constante de vitesse selon la figure 3.5.

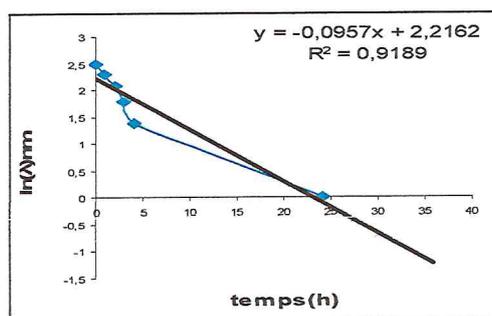


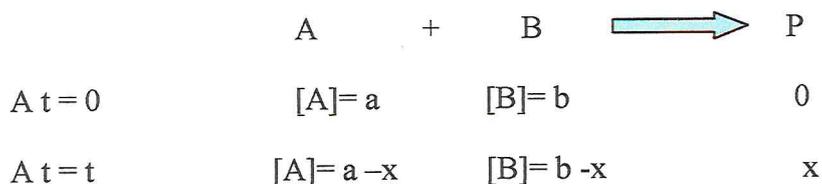
Figure 3.5: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1.

Dans cette figure nous avons porté le logarithme naturel,  $\ln \lambda$  (longueur d'onde maximal), 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  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ).

Le facteur de réponse  $R^2$  est proche de 1 et est égal à 0,918.

● **Réaction d'ordre 2:**

Soit la réaction :



Nous savons que  $V = k [A] [B] = -d[A] / dt = -d[B] / dt$

$$V = k [A] [B].$$

$$-d[A]/dt = k[A][B].$$

Dans notre cas on considère à une réaction de type:



Admettant une expression de vitesse de la forme:

$$-d[A] / dt = k [A]^2 \quad (2)$$

Cette réaction est donc du deuxième ordre. En écrivant l'expression (2) sous la forme:

$$-d[A] / [A]^2 = k dt$$

L'intégration de cette équation donne:

$$1/[A] - 1/[A_0] = kt$$

Ou:

$$1/[A] = kt + 1/[A_0]$$

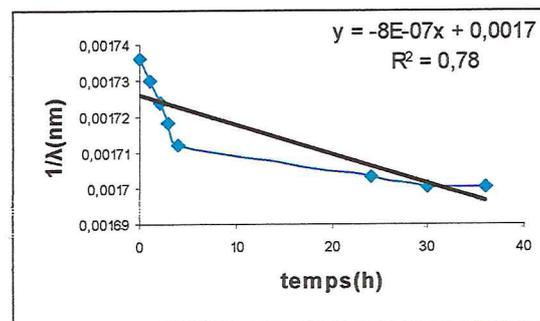


Figure 3.6: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 2.

L'inverse de longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$  est donc proportionnel au temps, ce qui se traduit graphiquement par la droite représentée sur la figure 3.6 de pente  $k_2$  (constante de vitesse)  $\text{nm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Le facteur de réponse  $R^2$  égale à 0,78

### Réaction :

Dans notre cas les concentrations en A, B et C sont égales, l'expression de la vitesse d'une réaction de la troisième ordre se ramène à

$$-d[A]/dt = k [A]^3.$$

L'intégration donne de cette expression donne la relation:

$$1/[A]^2 = 2kt + 1/[A_0]^2.$$

Dans notre cas la concentration est proportionnelle à longueur d'onde.

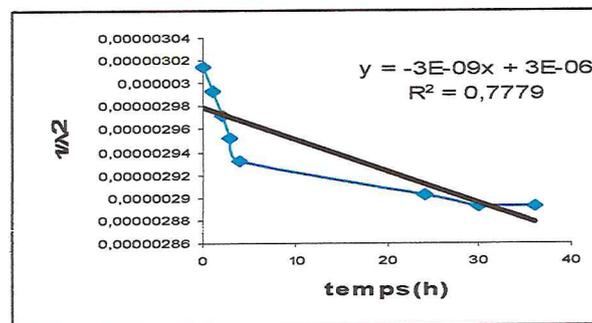


Figure 3.7: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 3.

En représentant sur la figure 3.7 le carré de la longueur d'onde  $1/\lambda^2$  en fonction du temps, nous obtiendrons une droite avec une pente égale à  $2k$ . Le coefficient de réponse  $R^2$  égale à 0,7779.

**Remarque:**

Les résultats de cette étude cinétique montrent que le bon résultat est celui de l'ordre 1, on peut conclure que la réaction est d'ordre 1.

On confirme ces résultats par l'étude cinétique de la deuxième longueur d'onde  $\lambda_2$ .

**Réaction d'ordre 1:**

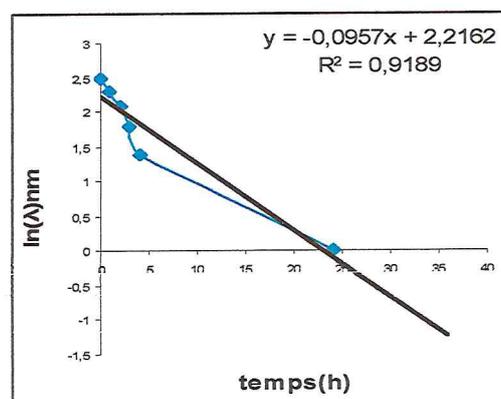


Figure 3.8: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

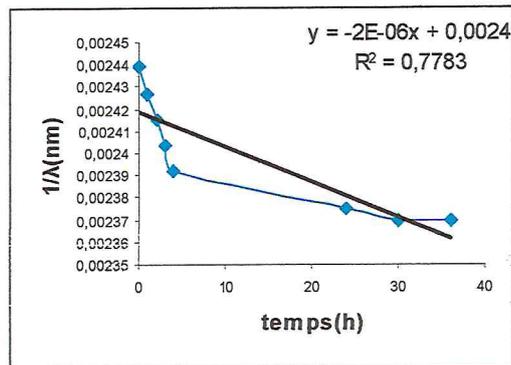
**Réaction d'ordre 2:**

Figure3.9: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

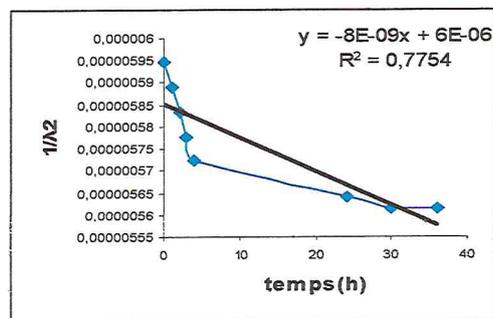
**Réaction d'ordre 3:**

Figure3.10: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1 pour  $\lambda_2$ .

La représentation graphique (fig.3.10) pour la réaction d'ordre 3,  $1/[A]^2$  en fonction du temps donne une droite. Le facteur de réponse  $R^2$  égale à 0,775.

Les graphes 3.8, 3.9, 3.10 montrent que la réaction est d'ordre 1 car le coefficient de réponse  $R^2$  pour cette ordre est plus proche de 1. Il est de 0,9189.

**3.3.3.2. Etudes cinétiques pour la solution polymérique mixte :**

La même étude cinétique est conduite pour la solution polymérique mixte. Nous présentons ici les résultats sous forme graphique pour l'échantillon  $Cr/Al=0,2$  (figure.3.11). Les résultats des échantillons avec les rapports  $Cr/Al=1$  et  $5$  sont regroupés en appendice A.

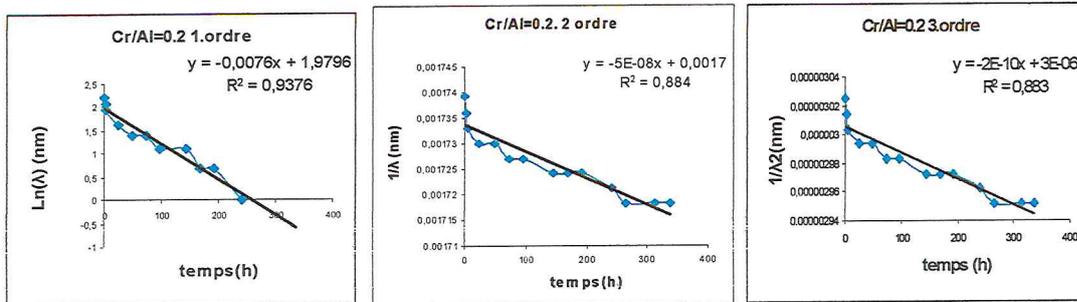


Figure.3.11: représentations graphiques de l'étude cinétique de la solution polymérique mixte pour le rapport Cr/Al=0.2.

L'ensemble des résultats nous permettent de conclure que l'ordre de la réaction est égale à 1 pour les différents échantillons. En effet, l'étude cinétique a permis de trouver un coefficient  $R^2$  presque égal à 1, pour le graphe représentant  $\ln \lambda_1$  d'une réaction d'ordre 1).

La même étude cinétique est menée pour la deuxième longueur d'onde  $\lambda_2$ , qui est proportionnelle à la concentration du chrome hydrolysé (appendice B).

Les résultats trouvés graphiquement sont rassemblés dans les tableaux suivants 3.3, 3.4, 3.5, 3.6:

tableau 3.3: Etude cinétique pour la solution polymérique du chrome simple

Echantillon	Ordre					
	1		2		3	
	$K_1(h^{-1})$	$R^2$	$K_2(nm^{-1}.h^{-1})$	$R^2$	$K_3(nm^{-1}.h^{-1})^2$	$R^2$
Cr simple	0,0957	0.9189	$8^E-07$	0.778	$1.953^E-03$	0.7779

Tableau 3.4: Etude cinétique pour la solution polymérique du chrome simple pour  $\lambda_2$

Echantillon	Ordre					
	1		2		3	
	$K_1(h^{-1})$	$R^2$	$K_2(nm^{-1}.h^{-1})$	$R^2$	$K_3(nm^{-1}.h^{-1})^2$	$R^2$
Cr simple	0,0957	0.9189	$8^E-07$	0.778	$1.953^E-03$	0.7754

Tableau3.5: Etude cinétique pour la solution polymérique mixte

Echantillon	Ordre					
	1		2		3	
	$K_1(h^{-1})$	$R^2$	$K_1(nm^{-1}.h^{-1})$	$R^2$	$K_1(nm^{-1}.h^{-1})^2$	$R^2$
Cr/Al=0.2	0.0101	0.9364	$-5^E-08$	0.884	$-1^E-10$	0.883
Cr/Al=1	0.0052	0.8792	$-6^E-08$	0.9327	$-1^E-10$	0.9321
Cr/Al=5	0.0046	0.9565	$-6^E-08$	0.952	$-1^E-10$	0.9517

Tableau3.6: Etude cinétique pour la solution polymérique mixte pour  $\lambda_2$ 

Echantillon	Ordre					
	1		2		3	
	$K_1$	$R^2$	$K_1$	$R^2$	$K_1$	$R^2$
Cr/Al=0.2	0.0076	<u>0.9396</u>	$-1^E-07$	0.8463	$-7^E-10$	0.8441
Cr/Al=1	0.0072	<u>0.9497</u>	$-E-08$	0.9287	$-5^E-10$	0.9289
Cr/Al=5	0.0072	<u>0.9497</u>	$-9^E-08$	0.9297	$-5^E-10$	0.9289

Les résultats regroupés dans les tableaux 3.3 ; 3.4 ; 3.5 et 3.6 montrent que le meilleur coefficient de réponse  $R^2$  est trouvé pour un ordre égale à 1. On peut conclure que la réaction d'hydrolyse du chrome et de chrome aluminium par le carbonate de sodium obéit à une loi de vitesse d'ordre 1.

### 3.4. La diffraction des rayons X :

Cette technique permet de mettre en évidence les différentes transformations que subit la montmorillonite.

#### 3.4.1. La purification de l'argile:

Le spectre DRX d'une bentonite, à l'état brut (figure 4.8a), montre une distance basale de  $15.21\text{\AA}$ . Le spectre, montre la présence de plusieurs phases cristallines (quartz, feldspath,... etc.) et aussi la présence d'autres impuretés argileuses comme l'illite. Ce résultat est confirmé par L.Benatallah [5].

Lorsque cette bentonite subit une purification (figure 4.8), qui conduit à l'élimination de ces impuretés et l'homoionisation sodique, la distance basale diminuée jusqu'à  $12\text{\AA}$  environ.

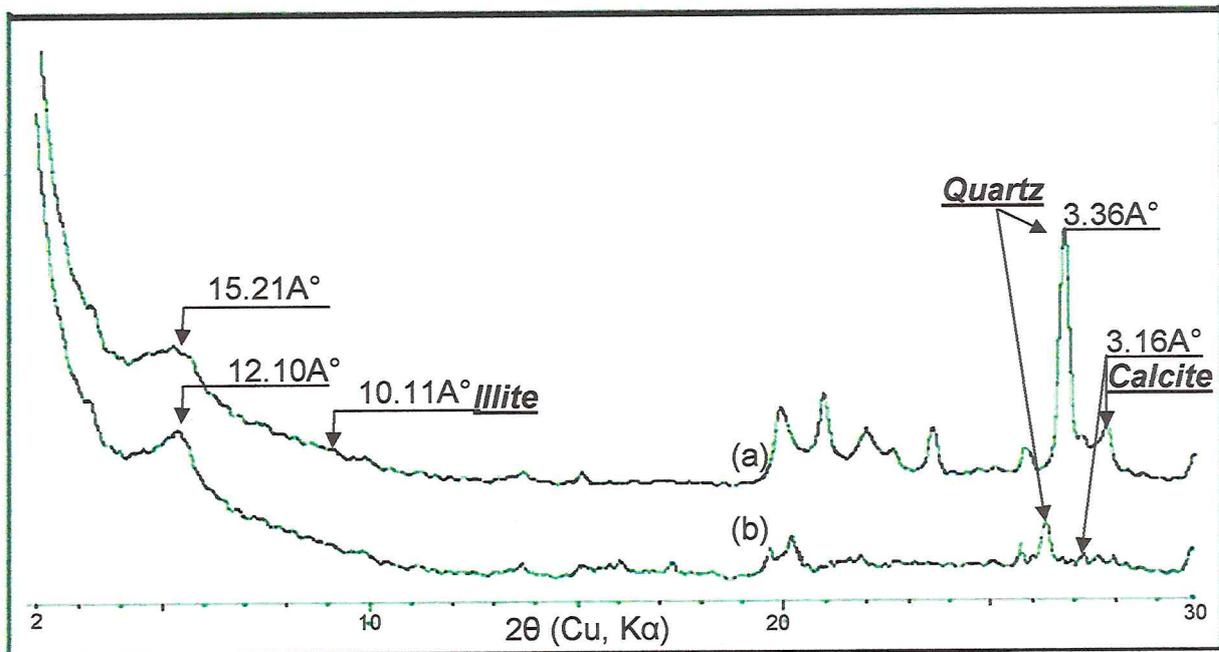


Figure 3.13: Spectre DRX de la bentonite

a) argile brute.

b) argile purifiée.

Quand cette argile est purifiée et traitée par une solution polyhydroxymétalliques (chromique ou alumino-chromique), la plupart des ions échangeables (généralement  $\text{Na}^+$ ) sont échangés par ces polymères de grandes tailles par rapport à celle de la  $\text{Na}^+$ . Ceci traduit l'obtention des espacements interfoliaires plus importants que ceux de l'argile purifiée.

### 3.4.2. Effet du rapport :

L'argile pontée par les polycations de chrome et de chrome-aluminium, que nous avons préparée, donne des distances basales importantes. Ces distances sont influées directement par les rapports que nous avons étudiés, tels le rapport de Cr/Argile mmol/g et le rapport de Cr/Al mmol/mmol.

#### 3.4.2.1. Effet du rapport Cr/argile :

Les spectres DRX (figure 3.14) présentent les échantillons de la montmorillonite pontée au chrome seul dans les conditions suivantes :

- $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cr}^{+3} = 2$  meq/mmol et Cr/argile = 5, 10 et 20 mmol/g.
- Calcinée à 200°C.

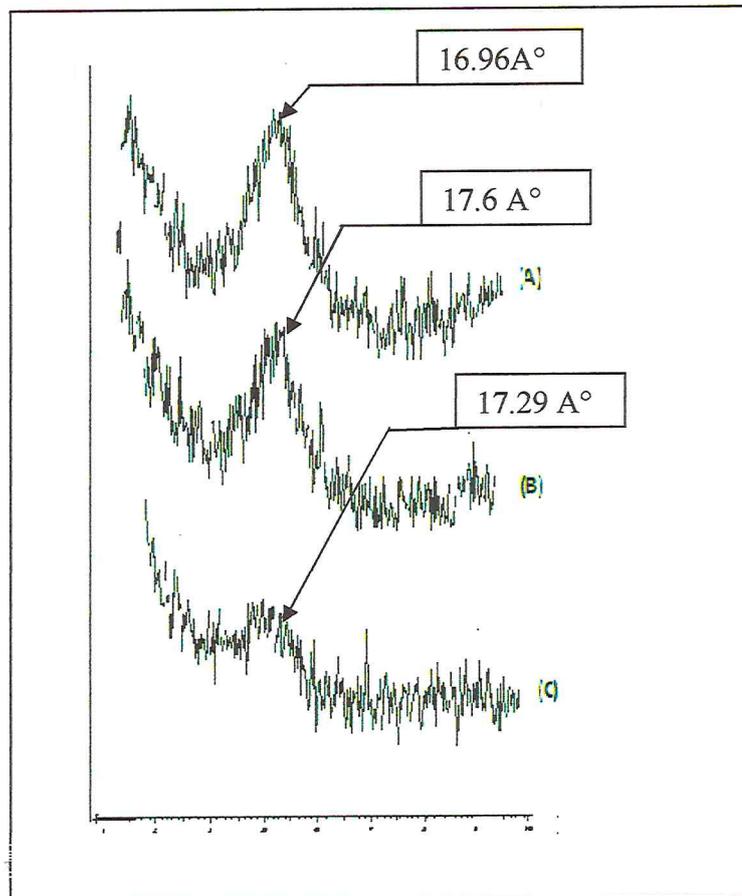


Figure 3.14 : (a, b, c) Spectres DRX des échantillons ponté au chrome.

- (a)-MMP-Cr = 5 mmol/ g
- (b)-MMP-Cr = 10 mmol/g
- (c)-MMP-Cr = 20 mmol/g

Les résultats des spectres permettent d'accéder aux valeurs  $d_{001}$  qui sont résumées dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Effet du rapport Cr / Argile sur la distance basale.

Cr/ Argile (mmol/g)	$d_{001}$ (Å)
5	16,96
10	17,60
20	17,29

Les résultats obtenus montrent bien que l'intercalation du chrome seul, à différents rapports, conduit à l'élévation de la distance basale de l'argile purifiée de 12 à 17Å° environ. Cette élévation est marquée dans le même sens du rapport Cr/Argile, avec une très légère augmentation dans le cas Cr/ Argile=5 et Cr/ Argile=10.

### 3.3.3. Effet du rapport Cr/Al

Les spectres DRX, présentés dans la figure 3.15 des échantillons d'argile intercalées au chrome-aluminium, sont préparés selon les conditions optimisées par Zhao et al [23]:

$\text{CO}_3^{-2} / (\text{Cr} + \text{Al}) = 2.4 \text{ meq/mmol}$

$(\text{Cr} + \text{Al}) / \text{argile} = 10 \text{ mmol/g}$

Ces échantillons sont Calcinés à 300°C.

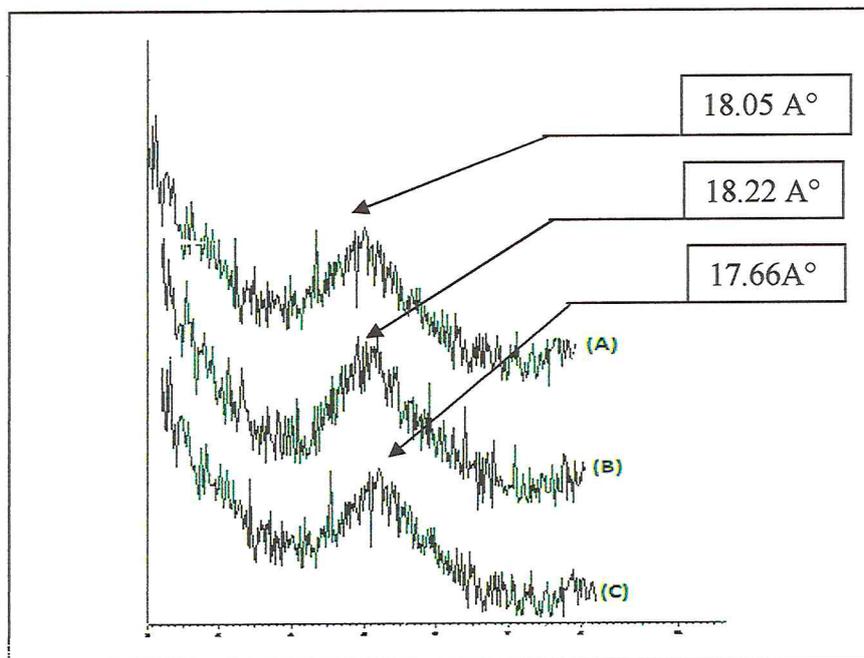


Figure 3.15 : (a, b, c) Spectres DRX des échantillons pontés au chrome-aluminium.

(a)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.0 mmol/mmol.

(b)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.6 mmol/mmol.

(c)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 1.0 mmol/mmol.

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

Tableau 3.8 : Effet du rapport (Cr + Al) / Argile sur la distance basale.

Cr /Al (mmol/mmol)	$d_{001}$ (Å)
0.0	18.05
0.6	18.22
1	17.66

Selon le tableau 3.8, on remarque que l'introduction mixte du chrome-aluminium, permet l'écartement des feuillets de l'argile entre 17 et 18 Å.

Ces résultats confirment qu'un bon pontage est fait. Il conduit à l'augmentation de l'espace interfolier, comparé au pontage simple [48]. Cette augmentation suggère que les polymères mixtes sont de plus grande taille, que ceux formés par le chrome simple [49].

La distance basale de la montmorillonite intercalée par l'aluminium (Cr/Al=0.0) est elle de 18.05 Å. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Canizares et coll [35] qui ont conclu que l'espèce formée est un polymère d'une taille comparable à celle de Keggin.

Lorsque le rapport Cr/Al= 0.6, la distance basale reste dans le même ordre que celui de MMP-Al. Dans ce cas la somme des atomes dans le mélange de chrome-aluminium est proche de celui de l'aluminium seul [23.48]. Par conséquent, les polymères formés ont la même taille que celle de l'aluminium.

La distance basale de Cr/Al=1 est de l'ordre de 17 Å.

Pour ce rapport la somme des atomes de (Cr + Al) dans le mélange est proche de celle de la MMT pontée au chrome seul, et plus grand que celui de la MMT pontée à l'Al seul [23.48]. Ainsi, la structure Keggin est transformée en présence d'un excès de chrome et des ponts mixtes sont formés [31].

### **3.5. Spectroscopie infrarouge:**

Cette technique va nous permettre d'obtenir et comprendre les différentes transformations s'effectuant dans la structure de l'argile durant le processus de pontage.

Le spectre IR de l'argile brute (bentonite) est représenté dans la figure 3.16:

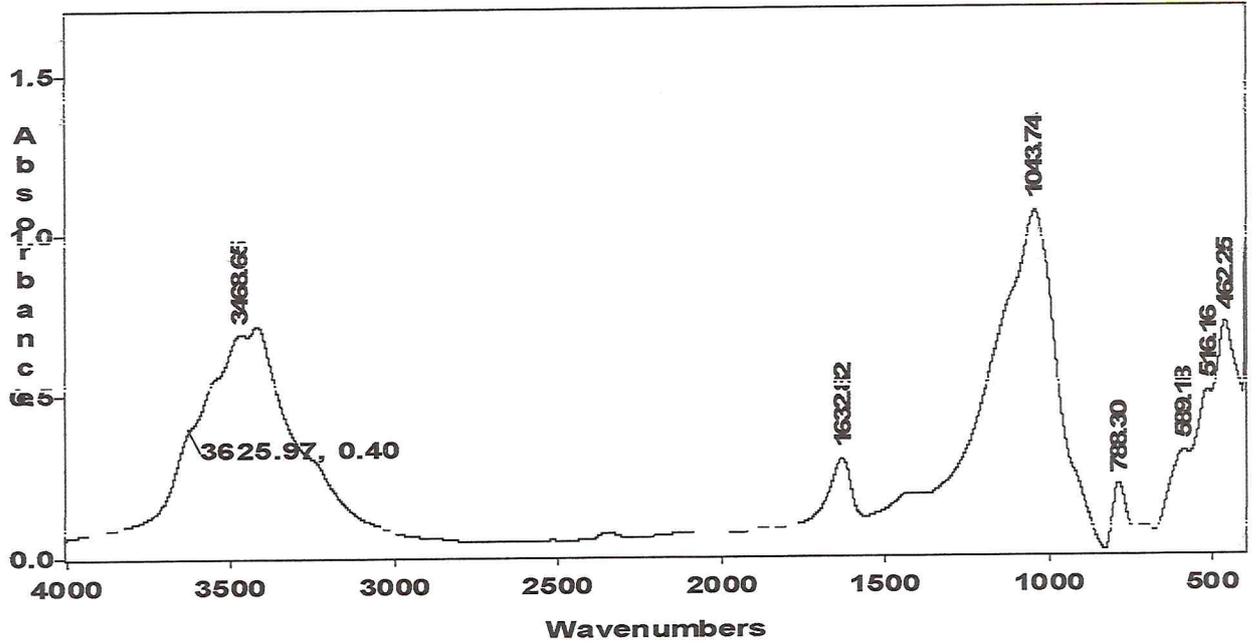
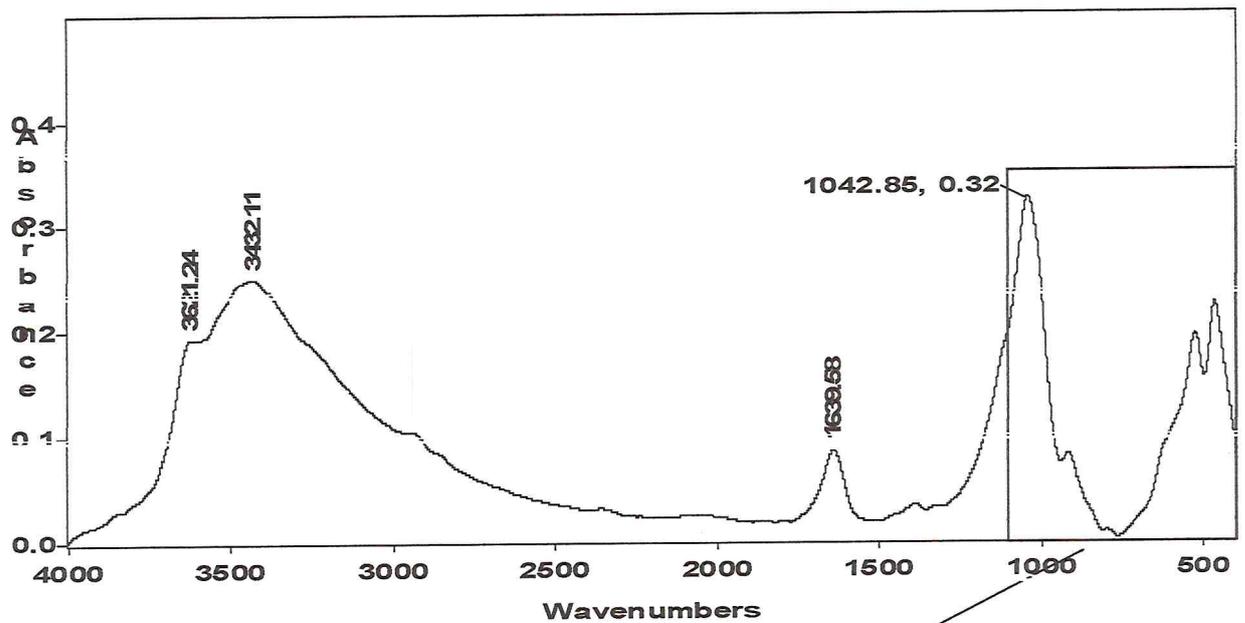


Figure 3.16. Spectre IR-IRTf de l'argile brute

L'analyse de ce spectre montre la présence d'une bande de faible absorption à 589 et une deuxième à 788  $\text{cm}^{-1}$  dues à l'allongement au silicium présent dans le quartz [50]. Elles disparaissent après la purification.



*Spectre agrandir*

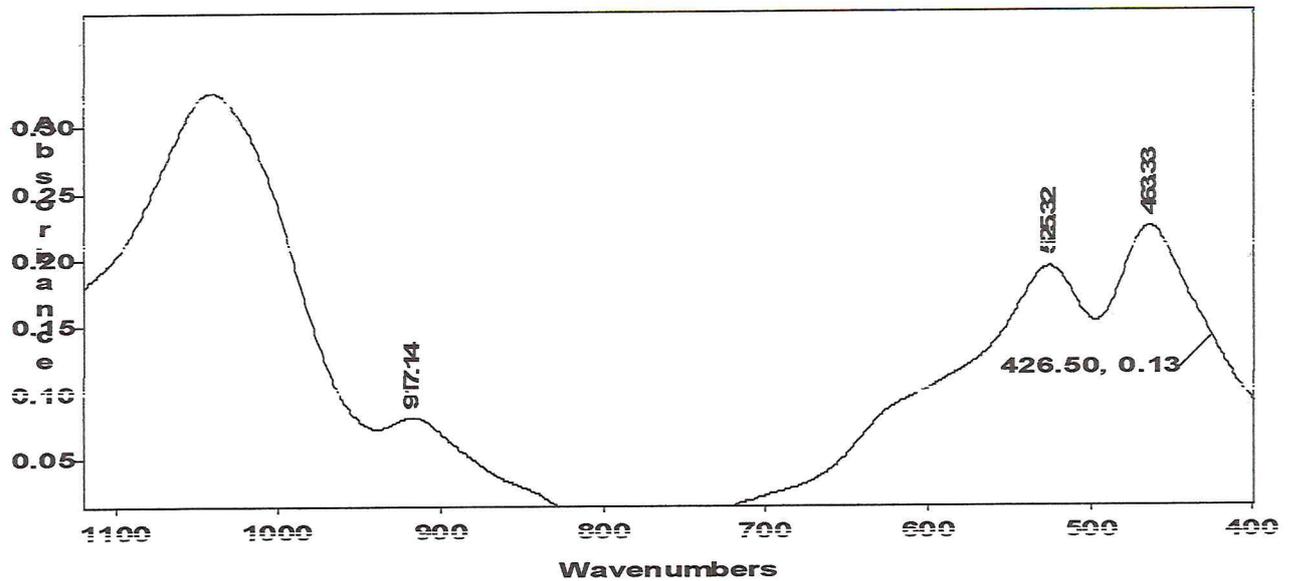


Figure 3.17: Spectre-IRTF de l'argile purifiée

- Taille normale

- Taille agrandi

D'après la figure 3.17: une bande intense à 1042  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au Si-O structural de la montmorillonite, les bande situées à 525, 463 et 426 sont attribuées à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-OMg et Si-O-Fe respectivement [51]. Une bande d'absorption caractéristique les molécules d'eau, adsorbée entre les feuillets d'argile située à 1640  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à la vibration de déformation groupement OH [52]. Une bande intense située entre 3200 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ , l'allure de cette bande fait apparaître deux épaulements à 3447 et à 3630  $\text{cm}^{-1}$  caractérise la montmorillonite et correspond aux vibrations d'élongation du groupement OH de l'eau interfoliée et la couche octaédrique respectivement [52].

Une bande présente à 915  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation du groupement OH de l'unité octaédrique (Al-OH-Al) qui caractérise les sméctites octaédriques. Cette bande disparaît après calcination [51].

La bande Si-O de 1042  $\text{cm}^{-1}$  est déplacée après le pontage par le chrome vers 1045 après la calcination.

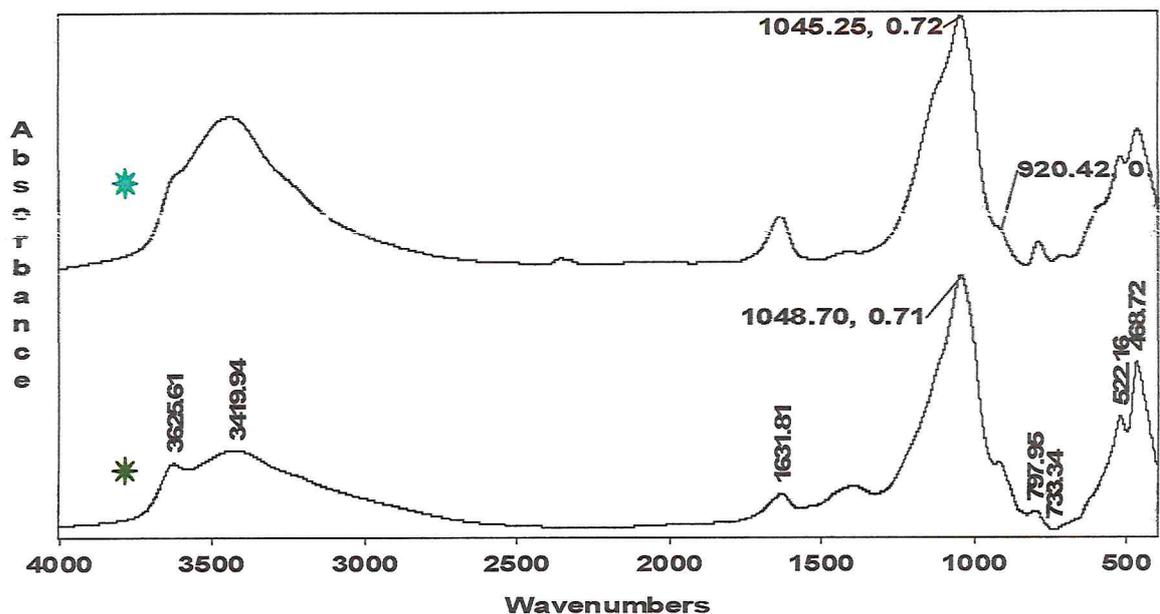


Figure 3.18: Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome

- \* Avant la calcination.
- \* Après la calcination.

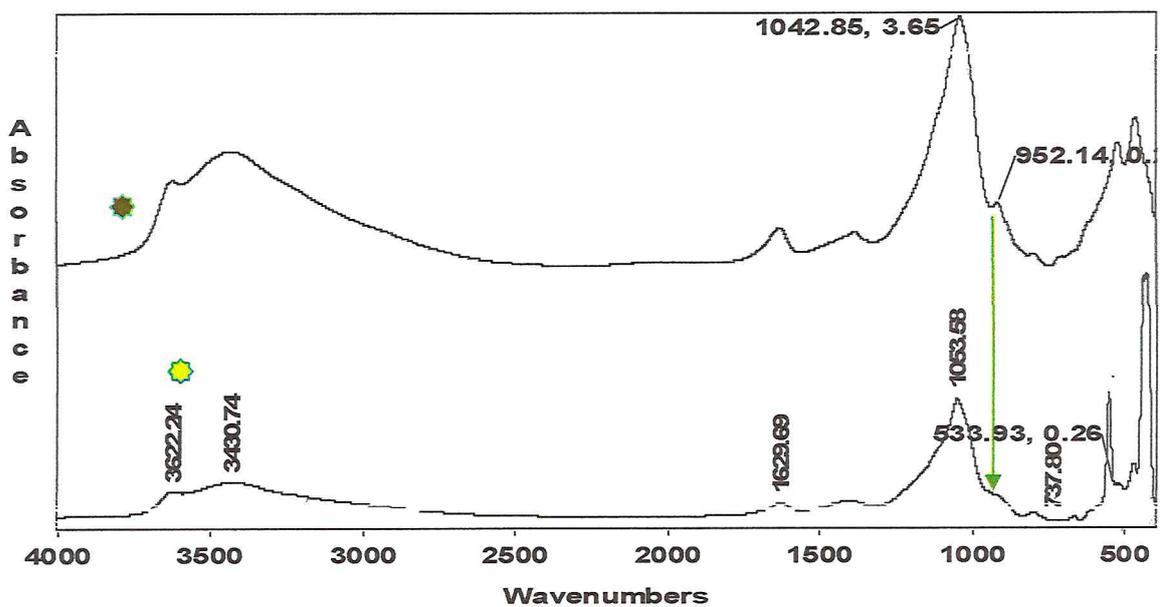


Figure 3.19. Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome-aluminium

- \* Avant la calcination.
- \* Après la calcination.

La bande Si-O de  $1042\text{ cm}^{-1}$  est déplacée après le pontage simple vers  $1045$  (figure 3.14) et après le pontage par l'aluminium au mixte vers  $1053\text{ cm}^{-1}$  (figure 3.18) ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétraédrique.

Dans les spectres des argiles pontées au chrome-aluminium, et comme représenté dans la figure 3.19 on observe une apparition de deux nouvelles bandes, l'une située à  $737\text{ cm}^{-1}$  et l'autre à l'environ  $533\text{ cm}^{-1}$ . Qui sont essentiellement dues au remplacement de l'aluminium par le chrome dans quelques sites de la structure Keggin[53].

➤ Spectre IR de l'argile ponté à l'aluminium après la calcination:

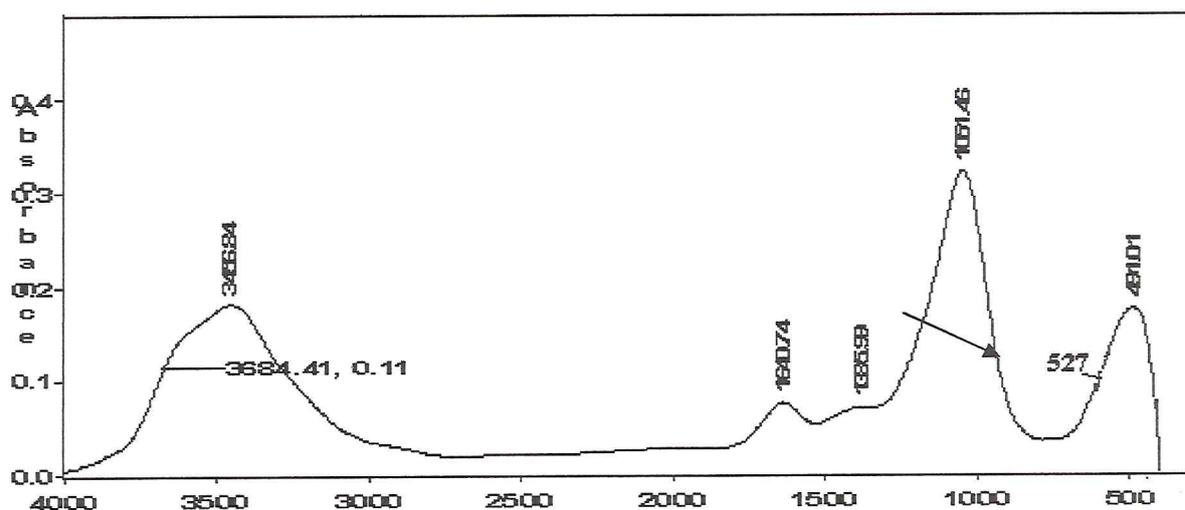


Figure 3.20. Spectre IR-IRTF de l'argile pontée à l'aluminium

La bande Si-O de  $1042\text{ cm}^{-1}$  est déplacée après le pontage par l'aluminium vers  $1051\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétraédrique (Figure 3.20).

### 3.6. Tests catalytiques

Nous avons soumis à des tests catalytiques, les différents précurseurs obtenus dans la réaction d'oxydation du 1-phenyl -1-propanol.

#### 3.6.1. Conduite de la réaction

Une quantité d'argile équivalente 1/20 de l'alcool est mise dans le réacteur, à un volume 1-phenyl -1-propanol équivalent 14mmol (Figure 3.21). Ce mélange est mis à une température ambiante, sous agitation magnétique continue et subite un barbotage pendant

vingt à trente minute (période d'homogénéisation), sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique.

Après cette période, l'oxydant  $H_2O_2$  est ajouté au mélange précédent en excès (quatre équivalents). Puis le solvant ( $CH_2Cl_2$ ) et le standard interne (octane) sont ajoutés au mélange. Le mélange réactionnel est gardé à température ambiante sous une atmosphère inerte pendant le temps de la réaction (24h), à la fin de la réaction une filtration est réalisée pour récupérer le filtrat.

Les produits compris dans ce filtrat sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse (type GC/FID).

Les catalyseurs, simples et mixtes sont testés selon les rapports suivants:

- Cr/Argile pour les catalyseurs simples.
- Cr/Al pour les catalyseurs mixtes.

### La réaction:

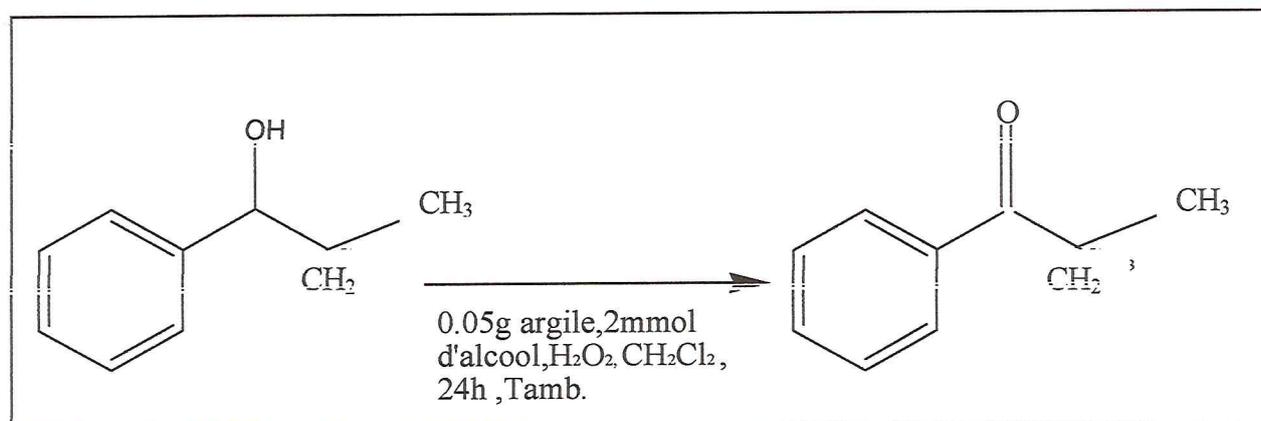


Figure 3.21 : Schéma représente de la réaction d'oxydation de 1-phényl -1-propanol.

### Discussions :

Tableau 3.9 : Effet du rapport Cr/argile sur la conversion de 1-phényl-1-propanol

Echantillon	Conversion %
MMP-Cr-10	98
MMP-Cr-20	97

Tableau 3.10: Effet du rapport Cr/Al sur la conversion de 1-phényle-1- propanol

Echantillon	Conversion
MMP-Cr-Al-0.2	96
MMP-Cr-Al-5.0	97

D'après les résultats des tableaux 3.9 et 3.10, on constate que la conversion de 1-phényle-1-propanol est très élevée et est de l'ordre de 90 à 100% pour les échantillons de l'argile à pilier au chrome ou chrome aluminium.

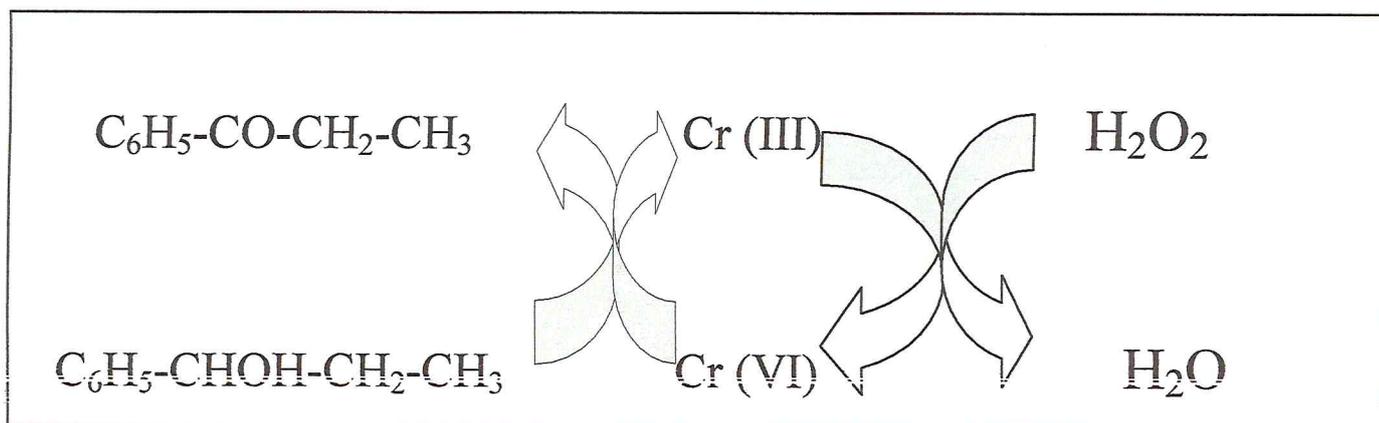
Les résultats obtenus de la conversion montrent que l'activité des catalyseurs préparés est importante.

#### Mécanisme réactionnel :

Le chrome présent dans les piliers, d'un état d'oxydation trivalent Cr (III), dans cet état le chrome est une espèce inactive vis-à-vis la réaction [31].

La présence de  $H_2O_2$  peut oxyder le chrome dans un état plus actif (Cr (VI)) [54.21], qui par la suite oxyde l'alcool et reprend à son état trivalent.

Ce mécanisme qui passe par deux étapes principales est envisagé par M. Gruttadauria et coll [55].

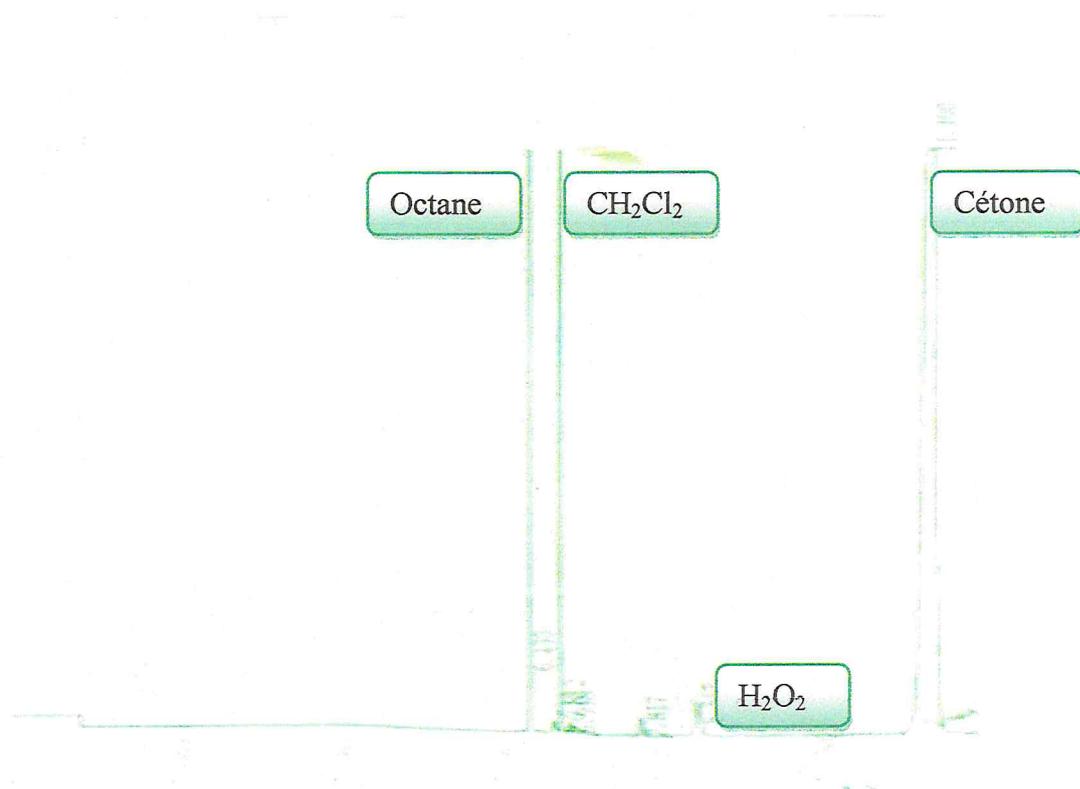
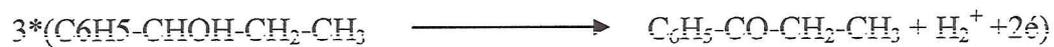
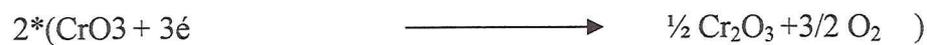


Le mécanisme redox de l'oxydation de l'alcool par  $Cr_2O_3/H_2O_2$  peut être expliqué par un mécanisme redox

- Première étape : l'oxydation de Cr (III) en Cr (VI)



- Deuxième étape : l'oxydation de l'alcool en cétone par le Cr (VI)



# Conclusions

## *Conclusions :*

La réaction d'oxydation d'un alcool secondaire, en cétone par le système "Chrome / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", est l'objet de ce travail.

Les catalyseurs, simple et mixte sont préparés selon les rapports suivants :

- Cr/Argile pour le catalyseur simple
- Cr/Al pour le catalyseur mixte, divisé en deux séries :
  - La première avec rapport Cr/Al < 1
  - La deuxième avec rapport Cr/Al > 1.

Le chrome, utilisé à son état d'oxydation trivalent, a été présent dans le milieu réactionnel sous forme solide. Ce dernier est constitué d'une argile pontée par des espèces polymériques simples ou mixtes avec l'aluminium. L'argile utilisée pour préparer ces précurseurs, est une bentonite naturelle riche en montmorillonite.

Les solutions préparées sont caractérisées par UV-Visible. Cette analyse montre que le temps de vieillissement la température et le rapport Cr/Al ont un effet notable sur le déplacement des bandes d'adsorption.

L'étude cinétique montre que la réaction est d'ordre 1 pour les solutions polymériques simples et mixtes.

Pour la caractérisation des solides préparés. Il est fait appel à l'analyse chimique par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge de transformé de fourie (IRTF).

L'analyse par DRX montre que la distance basale de l'argile brute diminué de 15 à 12 Å environ. Cela confirme l'élimination de la phase cristalline.

L'introduction du chrome conduit à l'augmentation de la distance basale de 12 à 17 Å. Cette augmentation montre la différence de taille entre le sodium et les polymères de chrome intercalés.

La présence mixte aluminium-chrome joue un rôle positif. La distance basale passe de 17 à 18 Å.

Pour l'échantillon Cr/Al=0.6, la distance basale est de 18.22Å. Cette distance basale correspond à la structure Keggin. Dans ce cas le chrome se substitué à l'aluminium, dans quelques sites de la structure.

Pour l'échantillon Cr/Al = 1 des ponts mixtes formés sont moins volumineux que ceux de Keggin. La distance basale est de 17.66Å.

La spectroscopie infra rouge de transformé de fourier (IRTF) montre la présence de bandes caractéristiques :

-Si-O à  $1042 \text{ Cm}^{-1}$ . Elle est déplacée après pontage simple et mixte vers  $1048$  et  $1058 \text{cm}^{-1}$  respectivement, cela confirme l'insertion des espèces pontants.

- dans le pontage mixte, deux bandes situées à  $737$  et à  $533$  justifient la présence du chrome dans quelques sites de la structure Keggin sous la forme  $[\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Al}_{12-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4(\text{OH})_{24}]$  avec  $x = 1, 2, 3$ .

L'application de ces catalyseurs a fait l'objet du dernier chapitre. Nous avons testé ces différents échantillons dans une réaction d'oxydation de 1-phényl-1-propanol, à température ambiante, sous atmosphère inerte, en utilisant le système oxydant « MMP-Cr ou MMP-Cr-Al /  $\text{H}_2\text{O}_2$  ».  $\text{H}_2\text{O}_2$  est celle en excès (4 fois plus que l'alcool).

La conversion de 1-phényl-1-propanol est très élevée est de l'ordre de 90 à 100% pour les échantillons d'argile à pilier au chrome ou chrome aluminium.

Les résultats obtenus de la conversion montre que l'activité des catalyseurs préparés est importante.

*Reference*

1. C. Bachir, F. Belkhadem, A. Bengueddach, colloque international Biskra, Oasis, water and population, 2003, 407.
2. F. A. Banat and Al. Environnemental pollution. 107, 2000, 391.
3. R.A.Sheldon, J. K.kochi., «Métal Catalysed oxidation of organic Compound », Academic press, New york.3, 1984,35.
4. Hudichy .M, « oxidation inorganic chemistry », ACS, Monograph series, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
5. L. Benatallah, « Oxydation de l'hexanol-1 en présence du system Montmorillonite-chrome ou chrome aluminium / (TBHP) », J.Soc.Alger.Chim., 2008, 18(2), 193-208.
6. P. pilary.«Etude de quelque matérieaux argileux du site de lembo(cameroun):minéralogie,comportement au rittage et analyse des proprietés d'élasticité»,université de limoges, mars2009.
- 7 Abdelouahab C, Ait Amar H, Ohretenov T Z. & Gaid A, «Physicochemical structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria» analisis, 16, (1988), .292-299.
- 8.Caillere. S, Henin .S, Rautureau. M, «minéralogie des argiles», 1982.
- 9.Schoonheydt, R.A., In: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (Eds), Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, NL, 1991,201.
- 10.Caillere. S, Henin. S, «minéralogie des argiles», 1963.
- 11.Carrado. K. A, Kostapapas. A, Suib. S. L, Coughlin.R.W, «Physical and chemical stabilitics of pillared clays containing transition metal ions». Solid State Ionics Vol. 22, 1, 1986, 117-125.
- 12.Mitchell, I.V. (Ed.), Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications, Elsevier Applied Science, London, UK. 1990.
- 13.Volzonz.C, «pillaring of different smectite by chromium species (Cr-PILCs) », Micro and Mésoporeuse. Mat, 49, 2001,197-202.
- 14.Ocelli. M. L, Lester. J. E, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 24, 1985, 69.
15. Shabti. J, « theoretical foundations of organic chemistry » Chim. Lnd. Val 61, 979.734.
- 16.A. Clearfield, « synthesis of microporous materials chem. Mater, Val .10, 1998,2801.
- 17.S. Yamanaka and G.W.Brindley, « High surface area solids obtained by reaction of

- montmorillonite with zirconyl » clays Miner. Vol. 27, 1979,119.
- 18.M.A.Martin-luengo, H.Martins –Carvalho, J.Ladriere, and P.grange « Fe (III) pillared montmorillonites: preparation and characterization » Clay Miner. Vol.24,1989,495-504.
- 19.Tzou. M. S et Pinnavaia. T. J, « chromia-pillared clays», Catal. Tod., 2, 1988,243-259.
- 20.Bouchenafa. N, Khouli. K, Mohammedi. O, « preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium», Desalination, vol 217 (1-3), 282-290
21. T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal pillared clay. 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite», Appl. Catal. A: Gen., vol. 166, n<sup>o</sup>1, 1998,123-133.
22. A. Mehmet, «the catalytic acylation of alcohols with acetic acid by using Lewis acid character pillared clays », applied catalysis A général, 269, 2004, 157-160.
23. D. Zhao; Y. Yang and X. Guo, «Synthesis and characterization of hydroxy Cr-Al pillared clays » Zéolites, 15, (1995),58-66.
24. Jamis J.; Drljaca .A; Spiccia .L; Smith T. D.; «FTIR spectroscopic study of the adsorption of hydrogen cyanide by metallo-oxide pillared clays», Chemistry of materials, vol. 7, n<sup>o</sup>11, 1995, 2078-2085.
- 25.N. D. Skouliarikis, 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<sup>o</sup>1-2, 1988, 61-76.
- 26.E. R. Herrero, S. G. Casuscelli, M. C. Piqueras, and J. D. Fernandez, in Proceedings 16th Ibero-American Symposium on Catalysis (A. Centeno, S. A. Giraldo, and E. A. Paez Moro, eds.), Centro de Investigaciones en Catálisis, UIS, Bucaramanga, Colombia, 1998,769.
27. A. Molinard et E. F. Vansant, Adsorption, Vol.1, 1995, 49.
- 28.Meta. G, Trujillano. R, Vicente. M. A, Belver. C, Fernández-García. M, Korili. S. A et Gil.A, «Chromium-saponite clay catalysts: Preparation, characterization and catalytic performance in propene oxidation», Appl Cat A, 327, N<sup>o</sup>1, 2007, 1-12
29. R.A. Sheldon, J.K.Kochi. «Metal-catalyzed oxidation of organic compounds»,

- Academic press, New York.1981.
- 30.M.Hudlicky, « oxidation inorganic chemistry», American chemical society, Washington, Dc, 1990.
  - 31.Choudary, B. M.; Durgaprasad, A.; Valli, V. L. K. «Selective oxidation of alcohols by chromia-pillared: montmorillonite catalyst», Tetra. Lett, 31, 1990, 5785-5788.
  32. Choudary, B. M.; Durga prasad, A.; Bhuma V, Swapa.V, «Chromium-pillared clay as a catalyst for benzylic oxidation and oxidative deprotection of benzyl ethers and benzylamines: a simple and convenient procedure»j.Org.Chem, 57(22), 1992, 5841-5844.
  33. Pritzkow, W., Suprun. V. Ya.: Voerckel, V. J. Prakt. Chem. 332. 1990. 381.
  34. M.Aïssiou; «argile intercalee et / ou echangee au fer application dans une réaction d'oxydation d'alcool en presence de TBHP»; magistère, Blida, octobre 2007.
  35. S. Sabour, «argile pontee au fer et impregnee au palladium application dans une reaction d'oxydation d'alcool par l'oxygene moleculaire»; magistère, Blida, juillet 2007.
  36. H. Stunzi, W. Marty, «Early of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution. 1 Characterization of a tetrameric species», Inorg. Chem. 22, 1983, 2145.
  37. Earley.J.A, et Cannon. R. D, «transition metal chemistry», vol.1, R Carlen, Marcel Dekker, Newyork, 1965, 34
  38. J. A. Laswick, and R. A. Plane, « Hydrolytic polymerization in boile chromic solutions», J. Am. Chem. Soc. 81, 1959, 3564.
  39. M. Ardon, and R. A. Plane, «The Formation of a Dinuclear Cr (III) Species by Oxidation of Chromous Solutions» J. Am. Chem. Soc. 81(13), 1959, 3197-3200.
  40. R.W.Kolaczkowski, and R.A.Plane, «The characterization of  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2$  and its formation by oxygen oxidation of chromous solutions», Inorg. Chem. 3, 1964, 322.
  - 41.J.E. Finholt, M. E. Thompson, and R. E. Connick, « Hydrolytic polymerisation of chromium (III). 2. A trimeric species» Inorg. Chem. 20, 1981, 4151.
  - 42.M. E. Thompson, R. E. Connick, Inorg. Chem. 20, 1981, 2279
  - 43.H. Stunzi, F. P. Rotzinger, W. Marty, «Early stages of the hydrolysis of

- chromium(III) in aqueous solution. II: Kinetics and mechanism of the interconversion between two tetrameric species» *Inorg. Chem.* vol. 23, N°14, 1984, 2160-2164.
- 44.L. Spiccia, W. Marty, «The fate of active chromium hydroxide, Cr(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, in aqueous suspension. Study of the chemical changes involved in its aging», *Inorg. Chem.* 25, N°3, 1986, 266-271
- 45.A.Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia et T. W. Turney, «Intercalation of montmorillonite with individual chromium (III) hydrolytic oligomers» *inorg. chem* 31, 1992, 4894.
- 46.M.S.Tzou, «Clay catalysts pillared by metal hydroxy polymers» dissertation.1983.
- 47.A. Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia et T. W. Turney, « A new method for generating chromium (III) intercalation clays» *Inorg Chim Acta*, 256, 1997, 151.
- 48.D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang, and J. Ren, «Preparation and characterization hydroxy-Fe-Al pillared clays» *Clays Clay Miner*, vol. 41,1993, 317-327.
49. D. E. W. Vaughan, US Patent 4, 1987, 666-877
50. D. . Messad, «Thèse de doctorat 3<sup>e</sup>cycle»Alger, 1977.
- 51 Karakassides M A, petridis D et Gourmis, «Infrared Reflectance Study of Thermally Treated Li- and Cs-Montmorillonites» *Clays Clay Miner*, vol 45, 5, 1997, 649.
52. 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, 299-307.
53. 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, 680.
- 54.S.Boitsov, A.Riahi et J.Muzart «Chromium (VI) oxide-catalyzed oxidations by tert-butyl hydroperoxide using benzotrifluoride as solvent» *C.R.Acad.Sci.Paris, IIc, Chimie / Chemistry*, 3, 2000, 747.
- 55.Gruttadauria. M, Liotta. L. F, Deganello. G et Noto. R, «Chromium (VI) supported and entrapped on silica and zirconia as recyclable materials for oxidation of alcohols», *Tetrahedron*, vol.59, 2003, 4997-5002.

## Liste des symboles et abréviation

MMT-Na: Montmorillonite sodique.

MMT-Cr: Montmorillonite intercalée au chrome.

MMP-Cr: Montmorillonite pontée au chrome

MMT-Cr-Al: Montmorillonite intercalée au chrome-aluminium.

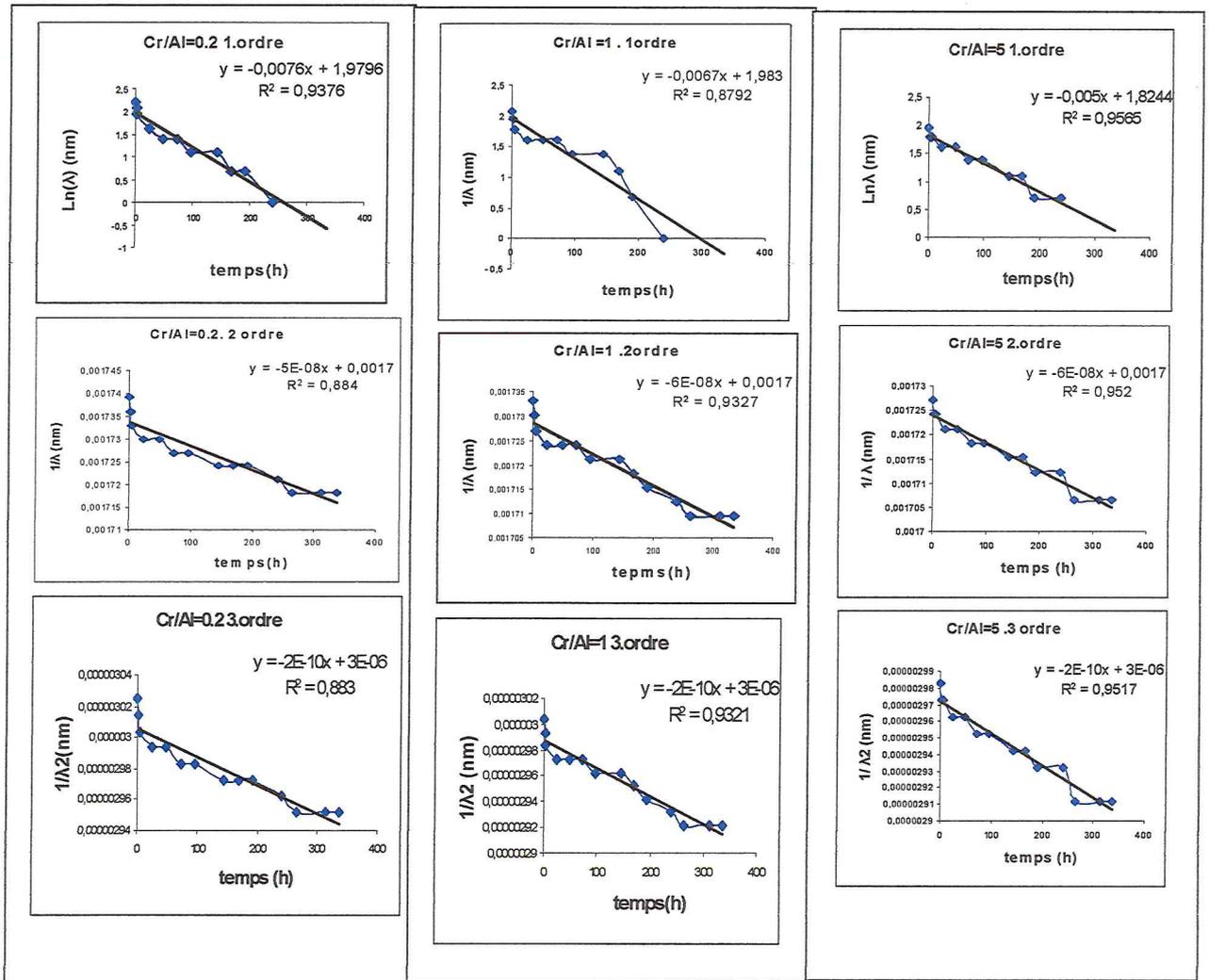
MMP-Cr-Al: Montmorillonite pontée au chrome-aluminium.

MMT-Al: Montmorillonite intercalée par l'aluminium.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: hydrogène peroxyde

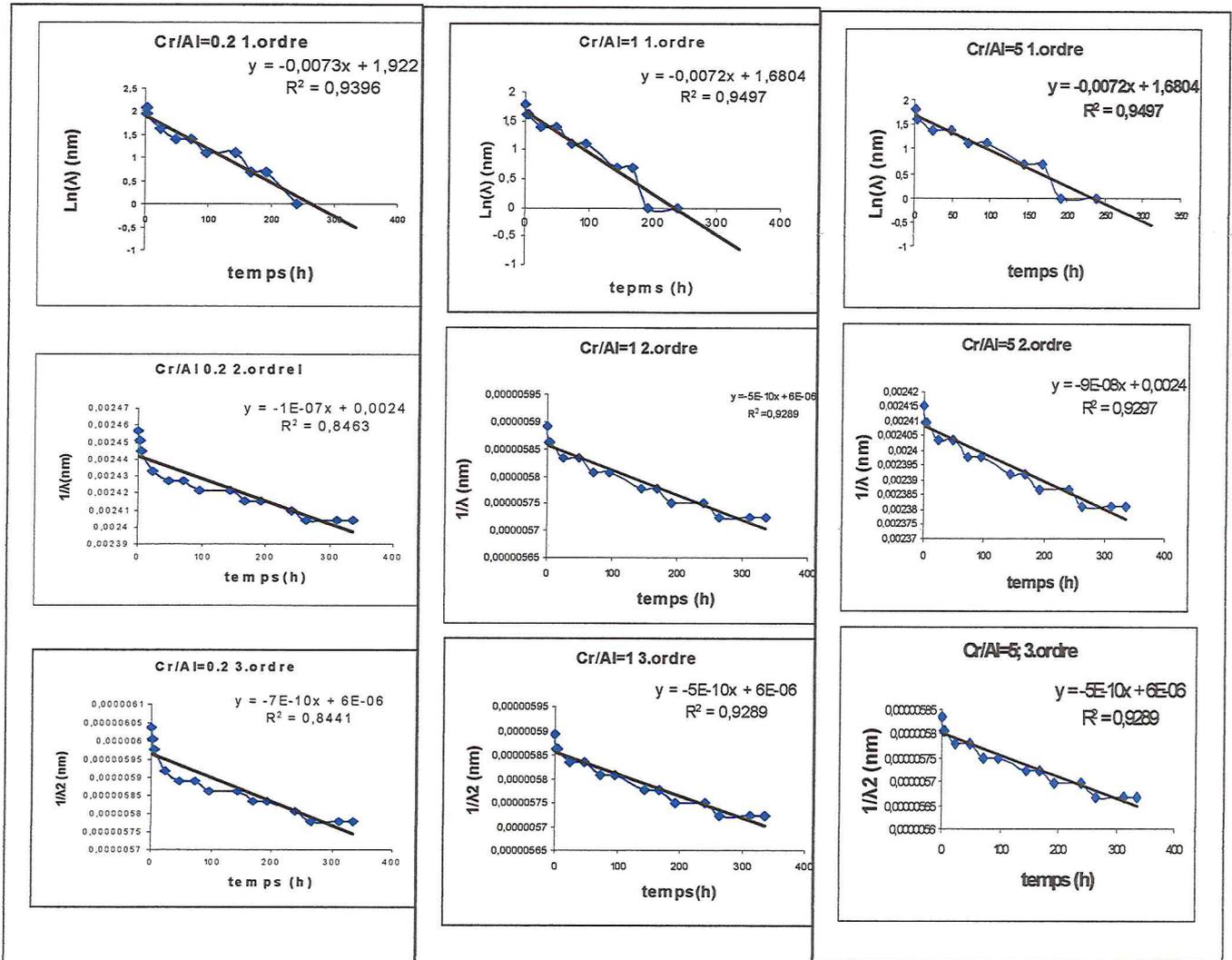
# APPENDICE

## APPENDICE A



*Représentations graphiques de l'étude cinétique de la solution polymérique mixte*

## APONDICE B



*Représentations graphiques de l'étude cinétique de la solution polymérique mixte pour  $\lambda_2$*