

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة سعد دحلب بليدة  
UNIVERSITE SAAD DAHLEB 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 : DJAADI Hadjira

THEME

*Préparation et caractérisation d'une argile algérienne modifiée  
au chrome et aluminium  
Application dans la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 par le peroxyde  
d'hydrogène*

Soutenu le 23 / 10 / 2011, devant le jury composé de:

Mr .B.BOUZID

Mme. N.SALHI

Mme.O .MOHAMMEDI

Maitre de conférences

Maitre de conférences

Professeur

Président

Examinatrice

Directrice de thèse

Blida ,2011

MA-540-30-1

الملخص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير محفز باستعمال مركب المونتموريونيت المتحصل عليه بعد تنقية البنتونيت المستخرجة من مناجم الغرب الجزائري (منطقة مزيلة بمستغانم).  
تم تعמיד المونتموريونيت بواسطة متعدد الايونات الموجبة للكروم و الكروم-ألمنيوم بمختلف النسب المولية Cr\غضار (5,10 و ميلمول\غ)، Al.\Cr (0,0, 0,2, 0,0 و 5,0 ميلمول\ميلمول).

أثبتت متابعة مختلف المحاليل المتماثرة بواسطة الاشعة الفوق البنفسجية - المرئية (UV-vis) . أنه كلما كان الوقت أطول كان الانتقال نحواً طوال موجة كبيرة أهم.  
تم دراسة خصائصها الفيزيوكيميائية بواسطة الأشعة السينية (DRX) ، توهج الأشعة السينية (FX) ، الامتزاز الفيزيائي للأزوت و الأشعة تحت الحمراء.  
بينت النتائج المتحصل عليها أن المركبات المعمدة بالكروم (Cr-غضار) أعطت مسافة بينية قاربت 16Å بينما أظهرت المركبات المعمدة بالكروم-ألمنيوم (Cr-Al-غضار) نتائج أحسن (مسافة بينية تتراوح بين 16 و 17Å أثبتت وجود موجة نوعية في حدود IR-TF الناتجة بواسطة الاشعة تحت الحمراء تحليل المركبات 1 سم<sup>-1</sup> 1034 .

إن اختبار النشاط التحفيزي لهذه المركبات في تفاعل أكسدة الهيكسانول-1 بواسطة فوق أكسيد-كيتون الهيدروجين تحت ضغط الأزوت سمحت بالحصول على نتائج جيدة.

## Résumé

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation de matériaux à base d'une argile montmorillonite intercalée au chrome simple et mixte avec l'aluminium, à différents rapports :

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

\* Cr/Al (0.0, 0.2, 1.0, et 5.0 mmol/mmol).

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

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

L'analyse par BET a donné des surfaces spécifiques d'ordre généralement supérieures à  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

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 hexanol-1 en présence de peroxyde d'hydrogène, sous une atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ), conduit à la formation de l'acide hexanoïque à une température de  $30^\circ\text{C}$ .

*Abstract*

In our study, we investigated the preparation and characterization of materials based on montmorillonite clay intercalated with chromium simple and mixed with aluminium in various reports:

\* chromium /Clay (2, 5 and 10 mmol/g)

\*chromium /aluminium (0.0, 0.2, 1.0, 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 chromium pillared montmorillonite (MMP-Cr) showed the basal spacing approximately of 16 Å. However, pillared montmorillonite with chromium –aluminum (MMP-Cr-Al) give a better basal spacing ranging from 16 to 17 Å

The chromium pillared montmorillonite (MMP-Cr) showed the specific surface area above 100m<sup>2</sup>/g.

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 aldehyd and acid

# Remerciements

*Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné le courage et la patience, pour accomplir ce travail*

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

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma promotrice Pr. MOHAMMEDI, pour ses conseils, son encouragement et aide, et un grand merci pour m'avoir encadrée durant mon stage.*

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

*Je tiens à remercier sincèrement Mr. L. Benatallah, qui en tant que co-promoteur, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

*Je tiens remercier le professeur M<sup>r</sup> B. Bouzid d'avoir fait l'honneur de présider mon travail.*

*Mes remerciements s'adressent à madame N. Salkhi maitre de conférence à l'université de Blida, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Un grand merci pour l'équipe du laboratoire Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida, pour leur soutien. Particulièrement à : S. Sabour, H. Douba.*

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

*J'adresse mes vifs remerciements aux personnes qui me sont les plus chères :*

*La lumière de ma vie et l'espoir de mon existence, source d'affectation de courage et d'inspiration qui a autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour... ma chère mère FADILA*

*Celui qui rend tel que je suis et tel qu'il souhaite, source de respect, en témoignage de ma profonde reconnaissance pour tout l'effort et le soutien incessant qui m'a toujours apporté... mon cher père MOHAMED*

*Mes remerciements à mes chères sœurs et mes chers frères que j'aime énormément*

*Un grand merci aussi à toutes mes amies surtout : Ahlem, Amel, Hayat, Dalila, Sarah,  
Massaouda ,Fella, Nadia*

*Je remercie vivement, mes collègues de la promotion de l'université de Blida qui je n'oublie  
jamais les belles souvenir avec elles*

*Mes remerciements les plus sincères à toutes mes personnes qui ont contribué de près ou de  
loin à la réalisation de ce mémoire ainsi qu'à ma réussite durant les années d'études.*

*A tous mes enseignants*

Liste des illustrations, graphiques et tableaux

Figure 1-1 : Entités structurales des argiles cationiques.

Figure 1.2: Représentation schématique des structures en feuillets des argiles.

Figure 1.3: Schéma de principe de pontage d'une argile purifiée.

Figure 2.1: Organigramme de la purification de la bentonite.

Figure 2.2: Procédure expérimentale pour préparer une argile pontée au chrome.

Figure 2.3: Procédure expérimentale pour préparer une argile pontée au chrome-aluminique.

Figure 2.4 : Procédure expérimentale pour préparer une argile imprégnée au chrome.

Figure 2.5: Schéma d'un réacteur d'oxydation de hexanol-1.

Figure 2.6: Image d'un réacteur d'oxydation de hexanol-1.

Figure 3.1 : spectre UV-Visible de la solution pontante au chrome

(a) nitrate de chrome 0.1M.

(b) vieille à 75°C pendant 36h.

Figure 3.2 : variation des bandes d'absorption de la solution polymérique au cours de vieillissement.

Figure 3.3: variation du pH de la solution polymérique de chrome au cours du vieillissement.

Figure 3.4 : variation des pH de la solution polymérique au cours du dosage.

Figure 3.5: Spectre UV-Visible de la solution pontante de chrome- Aluminium

a) après une journée

b) après sept jours

c) après 14 jours

Figure 3.6 : Spectre DRX de la bentonite

a) argile brute.

b) argile purifiée.

Figure 3.7 : Spectre DRX de la montmorillonite pontée au chrome seul pour l'échantillon Cr/Arg= 10mmol/g

Figure 3.8 Spectre DRX de la montmorillonite pontée au chrome-aluminium

Figure 3.9 : Spectre DRX de la montmorillonite sodique imprégnée au 5%de Cr

(A) : imprégnée par Cr (acac)<sub>3</sub>.

(B) : imprégnée par Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Figure3.10 : Spectre DRX de l'argile pontée à l'aluminium et imprégnée au 5%de Cr

(A) : imprégnée par Cr (acac)<sub>3</sub>.

(B) : imprégnée par Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Figure 3.11 : Courbe ATG /ATD de montmorillonite sodique : masse= 43.240 mg, domaine de température 20–700°C (5°C/min)

Figure 3.12: Courbe ATG /ATD du MMP–Cr10 : masse= 36.530mg, domaine de température 20–700°C (5°C/min)

Figure 3.13: Courbe ATG /ATD du MMP–Al : masse= 29.154mg, domaine de température 20–700°C (5°C/min)

Figure 3.14: Courbe ATG /ATD du MMP–Cr–Al–5 : masse= 29.962mg, domaine de température 20–700°C (5°C/min)

Figure 3.15. Spectre IR-TF présenté les différentes modifications avant et après la purification de l'argile a) Brute b) Purifiée

Figure 3.16. Spectre IR-TF présente le déplacement de la liaison Si-O après pontage

a) Chrome, b) aluminium, c) chrome-aluminium

Figure 3.17. Spectre IR-TF du complexe acétylacétonate de chrome

Figure 3.18. Spectre IR-TF présente le déplacement de la liaison Si-O après imprégnation de chrome

A) Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O

B) Cr (Acac)<sub>3</sub>

---



Figure 3.19. Spectre IR-TF présente le déplacement de la liaison Si-O de l'argile pontée à l'aluminium et imprégnée de chrome

A)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

B)  $\text{Cr}(\text{Acac})_3$

Figure 3.20 : Exemple d'un chromatogramme obtenu après analyse

Tableau. 3.1. Variation de pH et les bandes d'absorption de la solution pontante du chrome simple.

Tableau. 3.2. Variation de pH pour la solution pontante polyhydroxy-Aluminique.

Tableau. 3.3. Variation de pH et des bandes d'absorption d'une solution pontante mixte chromique-aluminique

Tableau. 3.4. : Résultats de l'analyse FX de quelques échantillons de l'argile pontée.

Tableau. 3.5. La distance basale  $d_{001}$  de l'argile pontée au chrome-aluminium de différents rapports Cr/Al.

Tableau. 3.6. La distance basale  $d_{001}$  de montmorillonite sodique imprégnée au chrome.

Tableau. 3.7 La distance basale  $d_{001}$  de l'argile intercalée à l'aluminium et imprégnées au chrome.

Tableau. 3.8 : Les valeurs de  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\mu\text{-p}}$  et les volumes poreux de l'argile pontée simple

Tableau. 3.9 : Les différents paramètres texturales de l'argile pontée au chrome-aluminium.

Tableau 3.10 : Pourcentage de perte de masse des catalyseurs déterminé par ATG

Tableau 3.11 : Principales bande de vibration de l'argile brute

Tableau.3.12: Bande de vibration structurale de la montmorillonite de l'argile pontée

Tableau 3.13 : Bandes d'absorption du complexe acétylacétonate de chrome

Tableau 3.14: Bande de vibration structurale de la montmorillonite sodique imprégnée au chrome

Tableau 3.15: Bande de vibration structurale de la montmorillonite de l'argile pontée à l'aluminium et imprégnée au chrome

Tableau 3.16 : Résultats de l'étude catalytique de l'oxydation de l'hexanol-1.

---

**SOMMAIRE**

RESUME

REMERCIEMENTS

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....1

***Chapitre 1 : Etude bibliographique***

LES ARGILES

1.1. Généralités .....3

1.2. Les argiles pontées.....5

1.3. Préparation des argiles pontées .....5

1.4. L'oxydation des alcools.....9

1.4. 1.L'oxydation des alcools en présence d'argile pontée au chrome et au chrome-aluminium.....9

*Bibliographie*.....11

***Chapitre 2 : Préparation et caractérisation des catalyseurs***

2.1. Préparation des catalyseurs.....16

2.1.1. Purification et homoionisation de la bentonite.....16

2.1.2. Préparation de solution pontante .....18

2.1.3. Préparation de l'argile à piliers .....18

2.1.4.Préparation de l'argile à piliers imprégnée .....19

2.1.4.1. Précurseur  $\text{Cr}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  .....19

2.1.4.2. Précurseur  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  .....19

---

2.3. Méthodes et techniques de caractérisation.....	24
2.4. Analyse des produits de réaction.....	25
<i>Bibliographie</i> .....	28
<b><i>Chapitre3 : Résultats et discussions</i></b>	
3.1. UV Visible de la solution pontante .....	29
3.1.1. UV Visible de la solution polyhydroxy –chromique.....	30
3.1.2 .UV Visible de la solution polyhydroxy – aluminique .....	33
3.1.3. UV Visible de la solution polyhydroxy aluminique– chromique.....	34
3.2. Fluorescence X .....	36
3.2. La diffraction des rayons X (DRX).....	38
3.3. La surface spécifique (BET).....	43
3.4. Spectrométrie infrarouge(IRTF).....	45
3.5. Résultats et discussions des testes catalytiques.....	50
3-5-1-Conduit de la réaction.....	56
3-5-2 Résultats de l’analyse chromatographie.....	56
<i>Bibliographie</i> .....	58
<b><i>Conclusion</i></b> .....	60

---

## Introduction

Les argiles pontées, ont retenu ces dernières années, l'attention de nombreux chercheurs. Elles offrent une surface spécifique et une stabilité thermique élevées. Des études récentes ont montré qu'il est possible de modifier, dans une large mesure, la nature et le nombre de sites acides sur des argiles.

Les études effectuées sur les argiles montrent que les cations métalliques s'adsorbent facilement sur ces matrices. Ces matériaux présentent des capacités d'échange cationiques élevées et une sélectivité importante pour les métaux par rapport aux cations alcalins ou alcalino-terreux occupant initialement les sites d'échange. Cependant cet échange n'est pas toujours irréversible. Il a été indispensable de mettre au point des méthodes visant à immobiliser et fixer irréversiblement ces métaux au sein de cette matière minérale.

La charpente argileuse a été modifiée de manière à créer des sites d'adsorption spécifiques où l'intercalation avec les métaux soit différente d'un simple échange cationique : en effet ils ont montré que de tels matériaux forment des complexes de sphère interne avec certains métaux. L'étude développée dans ce travail est intéressante dans le domaine de l'oxydation. Elle rentre dans le cadre de l'utilisation de l'argile pour modifier les réactivités et sélectivités des réactions de la chimie organique.

Rappelons que pour une même réaction, les complexes de coordination utilisés comme précurseur dans les systèmes catalytiques homogènes conduisent à des activités et des sélectivités souvent supérieures à celles des catalyseurs hétérogènes. Cependant, des problèmes de recyclage et de récupération peuvent se poser. Ces dernières années, les données de la bibliographie font ressortir un intérêt grandissant pour une troisième voie : " la catalyse par complexe supportés".

Pour valoriser l'argile de Mostaganem, très abondante, et la préparation d'un matériau microporeux, stable thermiquement avec des propriétés physico-chimiques importantes, destinée à la catalyse, nous l'avons utilisée comme support, pour supporter d'un métal de transition largement utilisé en catalyse tel le chrome.

La modification de la structure de la montmorillonite, en intercalant des polycations hydroxy-métalliques, permet: i) de créer des pores, ii) d'élargir la distance basale, iii) d'augmenter la surface spécifique.

Ce travail comprend :

- Une synthèse bibliographique d'un grand nombre de travaux publiés à ce jour relatifs aux argiles, argiles pontées et leurs applications dans le domaine de la catalyse, constitue la première partie.
- Mode de préparation de ces supports catalytiques et, leur caractérisation physico-chimique. Pour cela il est fait appel à l'analyse par FX, ATG, diffraction X, l'analyse par IRTF et à la physisorption de l'azote à 77 K. Au cours de la préparation, les différentes solutions pontantes ont été suivies durant leurs vieillissements par une étude spectroscopique UV-vis et une mesure de leur pH.
- Les catalyseurs préparés sont testés dans une réaction d'oxydation d'un alcool primaire tel l'hexanol-1 en présence d'un solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et un oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$

Pour l'identification des produits de la réaction d'oxydation, on a utilisé l'analyse chromatographique sur colonne capillaire.

# *Chapitre 1*

---

## *Etude bibliographique*

## CHAPITRE 1

### LES ARGILES

#### 1.1. Généralités :

Les argiles sont utilisées dans beaucoup d'industrie (la céramique, le papier, l'industrie pétrolière). [1]. Elles sont, généralement, un mélange de phases solides de compositions diverses et de niveaux argileux responsables de ses propriétés [2] :

- La grande plasticité
- La capacité d'échange cationique (CEC)
- Le pouvoir gonflant dans l'eau.

L'argile de notre travail, est connue sous le nom de "bentonite". Elle est très utilisée dans nombreux secteurs de l'industrie [3].

La bentonite est une roche tendre, friable, constituée essentiellement de montmorillonite (~80%) [4]. Notre choix s'est porté sur cette argile, remarquable par ses propriétés: fixer diverses substances [5,6], sa disponibilité et, son faible prix de revient et enfin son utilisation facile.

Ces argiles font partie du groupe phyllosilicate. Elles se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique [7] :

- Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (T) s'arrangent selon un réseau hexagonal à deux dimensions. Ils sont liés, entre eux, aux trois sommets et ce, sur un plan, le sommet disponible pointant toujours du même côté.
- Les octaèdres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (O) où un cation  $\text{Al}^{+3}$  est entouré par six groupements hydroxyle ou atomes d'hydrogène.

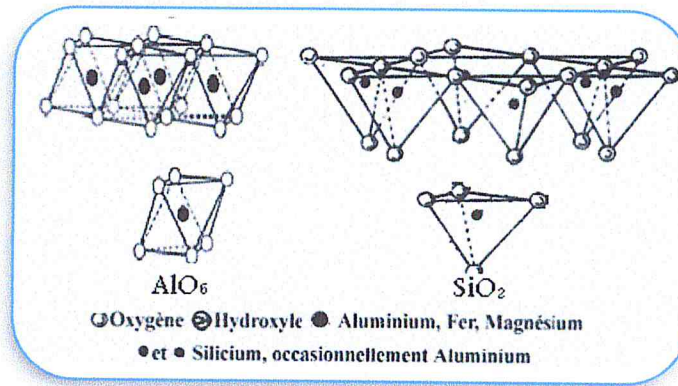


Figure 1.1 : Entités structurales des argiles cationiques

Le type d'empilement, le nombre de couches d'un feuillet ainsi que le degré d'occupation des sites octaédriques conduisent à une classification des argiles. On distingue ainsi:

- Le groupe Kaolinite dont le feuillet d'épaisseur d'environ 7 Å résulte de l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique T.O ou 1/1
- Le groupe montmorillonite, le feuillet épais de 10 Å. la couche octaédrique dans ce cas est intercalée entre deux couches tétraédriques pour former un feuillet (T.O.T) ou 2/1.
- Le groupe Chlorite, le feuillet de ce groupe est le plus épais (14 Å), elle contient une couche octaédrique liée à une entité T.O.T (2/ 1/ 1) ou (T-O-T)-O [8 ,9].

Les feuillets d'argile sont généralement fixés par des liaisons d'hydrogène ou ioniques. Dans quelques cas, l'espace interfoliaire (espace se trouvant entre deux feuillets) peut se trouver aussi occupé par des groupes hydroxyles ou des couches hydroxyles.

Les cations interfoliaires sont normalement échangeables et leur nombre constitue la capacité d'échange cationique (C.E.C) de l'argile. La C.E.C constitue une caractéristique typique de chaque famille des minéraux argileux. Elle est exprimée en milliquivalent par 100 grammes d'argile [10].



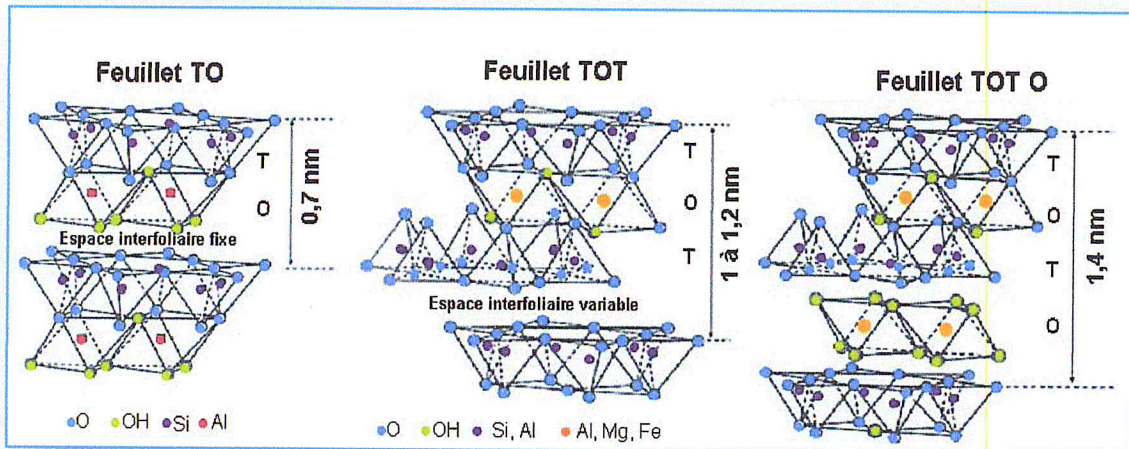


Figure 1. 2: Représentation schématique des structures en feuillet d'argile Montmorillonite. [11]

La modification de la structure de l'argile par des agents intercalants de différents types a été utilisée et rapportée dans la littérature (composés organiques, métaux tris chélates, complexes organométalliques, etc.) [9,10]. Cependant, leurs inconvénients sont le manque de stabilité thermique et la faible réactivité [12–14]. Afin de palier ces insuffisances, les chercheurs utilisent à la place de ces espèces instables, des métaux de transition. Le nouveau produit conduit à la famille des argiles pontées ou argile à piliers.

### 1.2. Argile pontée:

Les argiles à piliers sont de nouvelles familles de solides microporeux à porosités contrôlés, semblable, aux zéolithes. Elles sont largement développées et étudiées. Le pontage des argiles réside dans l'intercalation, entre leurs feuillets, de polycations métalliques simples ou mixtes pour obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. La présence de cette nouvelle structure poreuse et l'incorporation de nouveaux emplacements actifs, présentent plusieurs avantages [15,16].

### 1.3. Préparation des argiles pontées :

La préparation d'une argile pontée est obtenue par intercalation de l'argile avec des cations de différente nature. Ces derniers augmentent l'espacement basal et donnent des propriétés nouvelles à l'argile.

Ces dernières années, beaucoup de travaux [17 –20] ont été effectuée dans ce domaine. La plupart utilise l'argile sodique, car facilement échangeable par d'autres espèces cationiques.

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

La suspension argileuse est laissée un certain temps en contact avec l'eau, avant d'ajouter une solution contenant le polycation métallique. Cette solution est basique ou acide, selon la nature du sel utilisé. Le contact argile polycations conduit à la substitution des cations échangeables dans l'espace intercalaire de l'argile par les polycations. Le produit obtenu appelé "argile intercalée" est ensuite séparé par centrifugation puis lavée plusieurs fois afin d'éliminer l'excès de polycations. Le traitement thermique, à température entre 200 et 500°C stabilise les cations polymères interfoliaire, empêche leur effondrement et produit une structure poreuse.

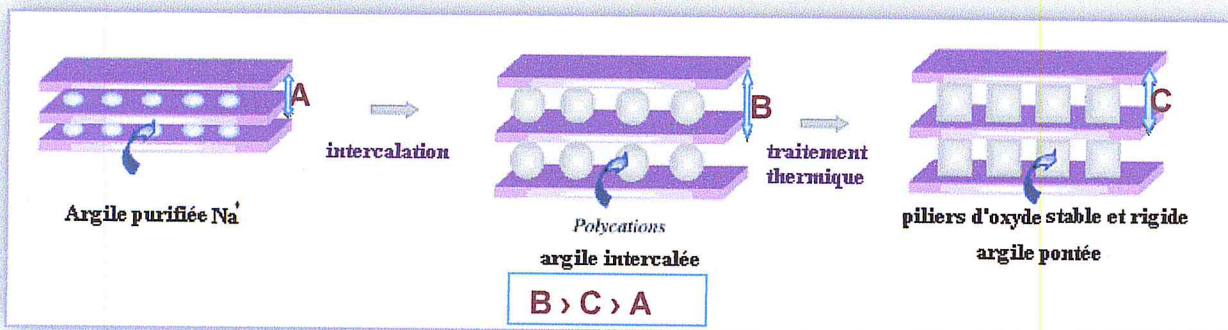


Figure I.3 : Schéma de principe de pontage d'une argile purifiée

L'efficacité du pontage dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on peut citer :

- la nature de l'espèce utilisée
- la solution intercalante (temps et température d'hydrolyse, concentration, vieillissement)
- le lavage, le séchage, les conditions de traitement thermique, la suspension argileuse ainsi que la nature du sel précurseur.

Une montmorillonite Algérienne, pontée au chrome, a été étudiée par N. Bouchenafa et al [17]. 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 apparaît.

Le pontage de la saponite avec les polyhydroxy-chromique est étudié par G.Mata et al [18], les solutions pontantes sont préparées pendant 72h avec les rapports  $[OH]/[Cr]=2$  mmol ,  $[Cr]/[Argile]=5$ mmol .La surface spécifique obtenue dans ce cas est entre 200m<sup>2</sup>/g nm, après la calcination à 500°C dans un four pendant 2h.

Le tableau suivant montre quelques travaux sur la préparation et la caractérisation des argiles pontées au chrome avec les différentes propriétés texturales :

Tableau 1.1: Propriétés texturale des argiles pontées au chrome

Temperature de calcination (°C)	D <sub>001</sub> (Å)	S (m <sup>2</sup> /g)	Reference
500	28	–	[19]
300	16	142	[20]
500	38	62	[20]
240	8	91	[21]
300	16	120	[9]
300	19	190	[17]

Différents cations autres, que le chrome, ont servi au pontage de la montmorillonite, nous citons les espèces : le zirconium [22-24], le fer [25-27], titane [28-31] et le cuivre [32].

Le pontage de la montmorillonite avec les polycations d'aluminium est le plus étudié [20, 33,34].

Lahav et al. [35] ont pu, grâce à l'analyse DRX, confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de l'ordre de 18Å à température ambiante, ils se transforment en oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après calcination à 500 °C. Le solide obtenu reste stable avec une surface spécifique de 205 m<sup>2</sup>/g et une distance basale de 18.2 Å.

La possibilité de combiner deux ou plusieurs métaux a aussi permis de synthétiser de nombreux types d'argile intercalée par des espèces polymériques mixtes: par intercalation

d'un doublet , multi d'oxydes métalliques (Cr-Al) [22], Al-Fe[36,37], (Cr-Fe) [38]Al-Cu [30,39], Al-Si [40], Zr-Cu [39], Ti-Cu [39] et Al-Mg [40], Al-Ce-X [41] avec : X=Co, Ni, Zn, Mg.

- **Imprégnation d'une montmorillonite pontée**

L'imprégnation d'une montmorillonite pontée a été étudiée par Sun Kou et al[23]. Ils ont imprégné des argiles pontées au Zr avec une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

L'imprégnation du chrome dans une Mont-Al a été déjà étudiée [18], deux sels sont utilisés comme source du chrome: le nitrate de chrome  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et chromate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ . Les deux argiles montrent les mêmes propriétés physico-chimiques, comme la surface spécifique, la distance basale et même la composition chimique.

**Tableau 1-2:** propriétés des argiles pontées et imprégnée au chrome

Metal	Temperatures de calcinations (°C)	$d_{001}$ (Å)	S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	References
Cr-(MMP-Al)	200	18	258 et 327	[42]
Cr-(MMP-Fe)	300	12.96	43.53	[43]

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 comme adsorbants de différents polluants organiques et minéraux.

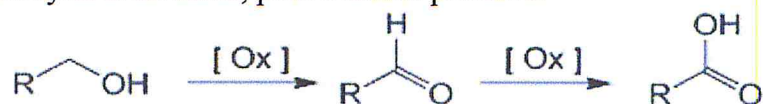
#### **1.4. Oxydation des alcools :**

Les alcools sont des hydrocarbures contenant un groupe hydroxyle (OH) porté sur un atome de carbone tétraédrique .On peut les transformer, par des réactions appropriées, en d'autres composés. Ils se distinguent par deux types de réaction, faisant intervenir soit la liaison O–H soit la liaison C–O.

L'oxydation des alcools en composé carbonyle est une réaction fondamentale, très utilisée dans la synthèse organique [44].

Selon leur catégorie primaire ou secondaire, l'oxydation des alcools donne :

- un aldéhyde et un acide, pour l'alcool primaire.



- une cétone pour un alcool secondaire.

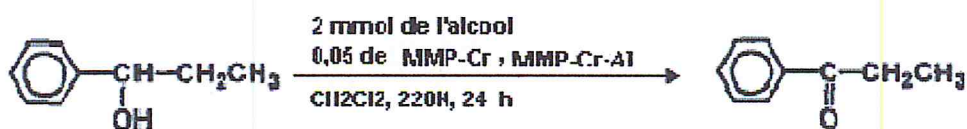


Il existe un très grand nombre d'agent d'oxydant, comme l'oxygène moléculaire, l'eau oxygénée, l'acide per-acétique, l'iodosyl-benzène et les hydroperoxydes d'alkyles qui sont les plus largement utilisés. D'autres oxydants sont utilisés tel: l'anhydride chromique( $\text{CrO}_3$ ), le dichromate de sodium ou de potassium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) et le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ).

#### 1.4.1. Oxydation des alcools en présence d'argile pontée au chrome et au chrome – aluminium :

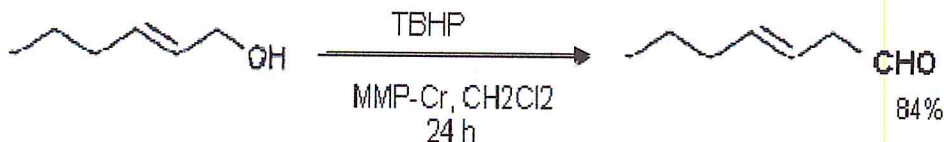
Très peu de recherches ont été réalisées sur la réaction d'oxydation des alcools catalysée par des argiles pontées au chrome et chrome–aluminique, on peut citer :

- L'oxydation de 1-phenyl-1-propanol en propiophénone sur une montmorillonite pontée au chrome (MMP-Cr) et au chrome–aluminium (MMP-Cr-Al) conduit à une faible conversion [45].

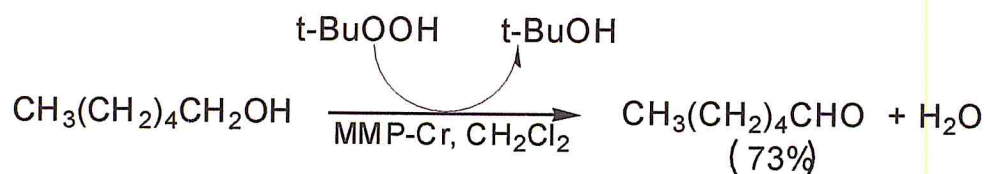


- L'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme oxydant au lieu de l'hydroperoxyde de tertio-butyle, pour oxyder le 1-phényl-1-propanol en propiophénone sur d'argile de Maghnia dans les mêmes conditions réactionnelles a été réalisée dans notre laboratoire [46]. Le taux de conversion avoisine la valeur de 95% avec une sélectivité de 100% en cétone. La présence d'aluminium est sans effet remarquable sur la réactivité du chrome.

- L'oxydation de l'alcool allylique [45,47] en présence de la montmorillonite pontée au chrome, a été étudiée en utilisant le TBHP comme oxydant



- Une réaction d'oxydation de l'hexanol-1 a été réalisée dans notre laboratoire en présence du système Mont-Cr/TBHP. La montmorillonite pontée au chrome simple donne une conversion égale à 63% avec une sélectivité en aldéhyde (hexanal) qui atteint 73%. , et en montmorillonite chrome-aluminium [9] conduit à une bonne conversion 95% et une sélectivité 77%



Reference

1. H. Celik, Applied Clay Science 50 (2010) 245–254.
2. V. Lenoble, Thèse de docteur de l'université de limogés version 1-13oct2006.
3. S. Kouloughli, Thèse de magistère, Université Mentouri Constantine 2007.
4. Z. D. Chemat Thèse de magistère ,Universite Boumerdes 2008.
5. C.Abdelouahab, H. Ait Amar et A. Gaid Bull.chim.Fr, N°51987 ,P,803-809.
6. A. Loannou, D.M. Dimirkoua, Anal, vol25 N°B-14, 1994, P2299-2312.
7. N. Jozja ,Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
8. A. Benchabane, Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg ,23 - 11- 2006.
9. L. Benatallah et S.Sabour,N.Bouchnafa–Saib etO.Bekhti– Mohammadi, J.Soc.Alger.Chim., 2008, 18(2), 193-208.
10. S Sabour, Thèse de magistère université de Blida, juillet 2007.
11. F. Reichardt, Docteur de l'université Louis Pasteur 2008.
12. K. A. Carrado, A. Kostapapas and S. L. Suib, R. W. Coughlin Vol.22,1,1986,P.117-125
13. Mitchell IV, Applied Science ,London,UK,1990.
14. L. Tafat , Thèse de magistère .Université Blida, mars 2005.
15. O. Bouras. Docteur de l'université de Limoges,2003.
16. R.A. Schoonheydt, in :Vanbekkum.Hflanigen, E, Jansen, J, C, (EDS). Introduction to zeolite sience and practice, Elsevier, Amesterdam, NL,1991.P,201.
17. N. Bouchenafa, K. Khouli, O. Mohammadi,, Desalination, vol 217 (1-3), 2007 , p.28 290
18. G. Mata ,R.Trujillano , M.A Vicente , C.Belver, M.Fernandez–Garcia, S.A.Korili et A.Gil Applied Catalysis A:General 327 (2007)1–12
19. M.E. Gyftopouloua,, M. Millanb, A.V. Bridgwaterra, D. Dugwellb, R. Kandiyotib, J.A. Hriljacc Applied Catalysis A: General 282 (2005) 205–214.

20. F. Tomul, S. Balci. *Applied Clay Science* 43 (2009) 13–20.
21. A. Mehmet, , *applied catalysis A general* , 269, 2004, p.157-160.
22. G. RangaRao, BrajaGopal Mishra *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 110–115
23. M.R. Sun Kou a, S. Mendioroz a, P. Salerno , V. Muñozb *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 273–285.
24. A. Gil , M.A. Vicente b, L.M. Gandi', *Microp. Mesop. Mater.*, 34 (2000) 115–125
25. L.S. Belaroui , J.M.M. Millet , A. Bengueddach *Catalysis Today* 89 (2004) 279–286.
26. Peng Yuan , Faïza Annabi-Bergaya , Qi Taoa, c, Mingde Fana, , Zongwen Liu , Jianxi Zhua, Hongping Hea, Tianhu Chen *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (2008) 142–149.
27. Djamel Tabeta, Mohamed Saidib, Mohamed Houaria, Pierre Pichatc, Hussein Khalaf , Department of Chemical Engineering, University of Blida 2005.
28. N. Jagtap, V. Ramaswamy , *Applied Clay Science* 33 (2006) 89–98.
29. J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali et A. Ghorbel *Catalysis Communications* 7 (2006) 86–9.
30. Siham Ouidri , Chantal Guillard , Valérie Caps , Hussein Khalaf , *Applied Clay Science* 48 (2010) 431–437.
31. Simona Caudo, Chiara Genovese, Siglinda Perathoner , Gabriele Centi *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 46–57.
32. J. Theo Kloprogge , *Applied Clay Science* 20 (2002) 157–16.
33. M.J. Martinez-Ortiz , *Microp. Mesop. Mater* 58 (2003) 73–80.
34. R. Ben Achma , *Applied Catalysis A: General* 349 (2008) 20–28.
35. Lahav N., Shani U., Shabtai J. (1978)- Cross-linked smectites I. *Clays Clay Miner.*, 26, 107-115.
36. I. Heylen, N. Maes, P. Cool, M. de Bock, and E. F. Vansant, *J. Porous Mater.*, vol. 3, 1996, pp.217.



37. V.N. Stathopoulos, A.K. Ladavos, K.M. Kolonia, S.P. Skaribas, D.E. Petrakis, P.J. Pomonis (1999)-*Microp. Mesop.Mater*, 31, 111-121.
38. I. Heylen and E. F. Vansant, *Microp. Mesop.Mater*, vol. 10, 1997, pp.41.
39. K. Bahranowski, A. Kielski, E.M. Serwicka, E. Wisla-Walsh, K.Wodnicka, *Microp. Mesop.Mater.*, 41, 201-215. (2000)-
40. G. Fetter, D. Tichit, L.C. Menorval, F. Figueras (1995) - *Applied Catalysis A: General*, 126, 165-176.
41. E.A. Gardner, S. K. Yun, T. Kwon, T.J. (1998)-*Pinnavaia Applied Clay Science*, 13, 479-494.
42. A. Molinard et E. F. Vansant, *Adsorption*, Vol.1, 1995, p. 49.
43. ZUO Shufeng, ZOU Renxian et QI Chenze ,Vol. 29, No. 1, Jan. 2011, p. 52
44. W. Pritzkow, Suprun. V. Ya.: Voerckel, V. J. *Prakt. Chem.* 332. 1990. P381.
45. B.M. Choudary; A. Durgaprasad; V. L. K. Valli, *Tetra. Lett*, 31, 1990, p.5785-5788.
46. FZ. Hamida , mémoire de master, Blida 2010
47. B. M. Choudary; A. Durgaprasad; V. Bhuma, V. Swapa., *j.Org.Chem*, 57(22),1992, p.5841-5844.

# *Chapitre 2*

---

## *Préparation et caractérisation des catalyseurs*

## CHAPITRE 2

### PREPARATION ET CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS

#### 2.1. Préparation des catalyseurs :

Leur préparation nécessite la purification de l'argile, l'intercalation de l'espèce pontante et enfin le traitement thermique de l'argile intercalée.

##### 2.1.1. Purification de l'argile :

L'argile brute ou "bentonite" naturelle provient du gisement de Mostaganem symbolisée par MMT. Le traitement préliminaire de la bentonite consiste à la libérer de toutes les phases cristallines (*quartz, feldspath, calcite* ...). Cette technique est réalisée comme suite:

1. L'élimination des différentes phases cristallines (quartz, le feldspath, la calcite).
2. L'homoionisation sodique par le remplacement des cations échangeables ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , ...) par des cations de sodium.
3. L'obtention des fractions granulométriques de taille inférieures à 2 micromètres ( $\phi < 2\mu m$ ), cela nous amène à obtenir de la montmorillonite homoionique sodique.

Le protocole expérimental de purification est schématisé dans l'organigramme illustré ci-dessous (figure 2.1).

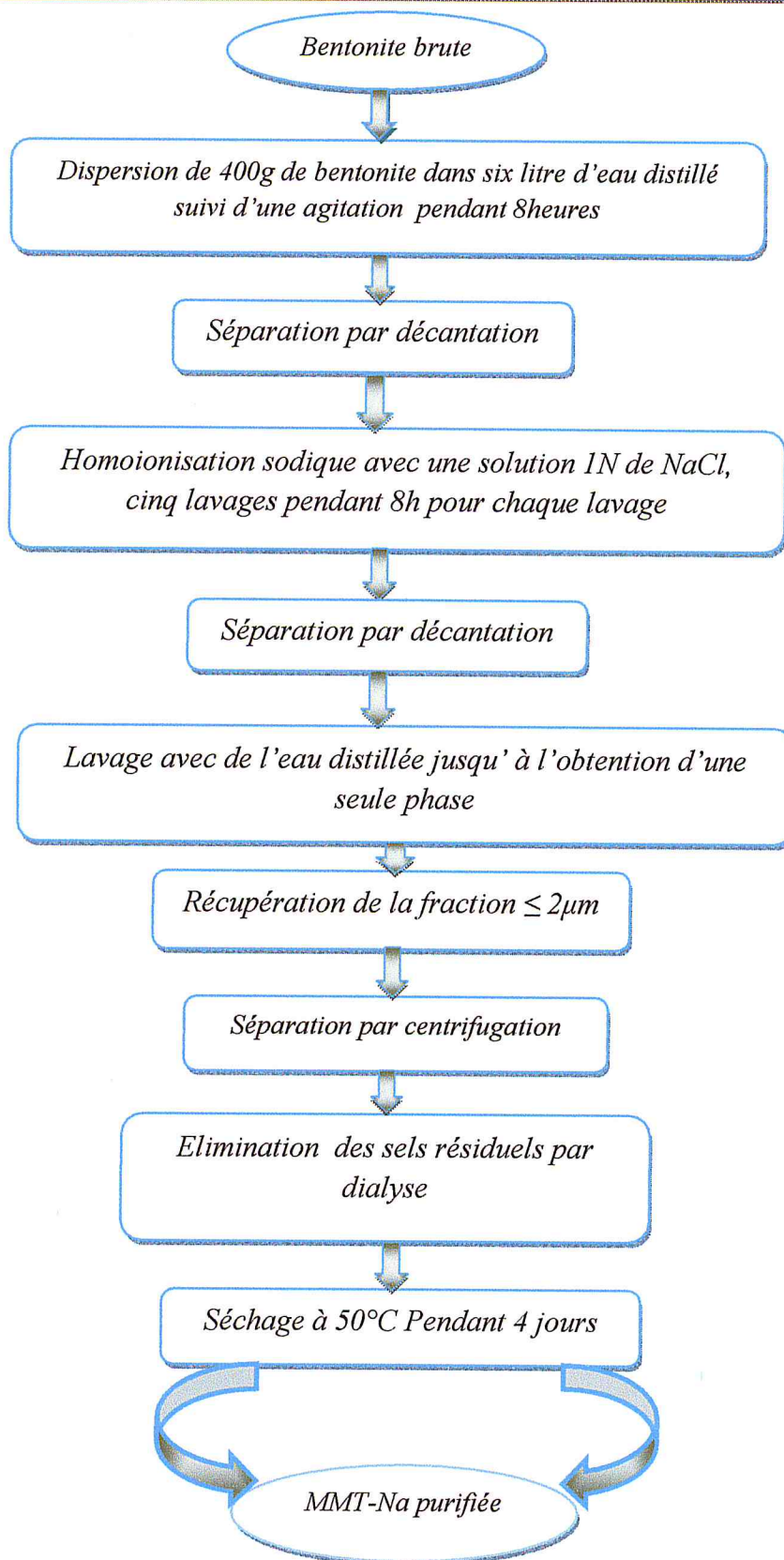


Figure 2.1: Organigramme de la purification de la bentonite

### **2.1.2. Préparation de la solution intercalante:**

La préparation de la solution intercalante se fait par hydrolyse du nitrate de sel métallique à concentration 0.1M, par une solution basique de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de même concentration. La solution basique est ajoutée, goutte à goutte, avec un faible débit (0.6ml/min) sous forte agitation, pour avoir une solution limpide et d'éviter le développement de grandes concentrations locales de base, qui peuvent mener à une précipitation prématurée de l'hydroxyde du métal. La solution résultante est laissée au repos un certain temps, appelé temps de vieillissement, selon le type du sel préparé.

Les différentes solutions simples et mixtes, sont préparées dans les conditions expérimentales suivantes :

- Un rapport  $[\text{OH}]/[\text{Cr}]=2$  [1,2], à 75°C pendant 36 heures pour la solution de chrome simple.
- Un rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}]=2.4$  [2,3], à température ambiante pendant 48h pour la solution d'aluminium simple.
- Un rapport  $[\text{OH}]/[\text{Cr}+\text{Al}]= 2.4$ [3] et  $[\text{Cr}]/[\text{Al}] = 0.2, 1, \text{ et } 5$ mmole/m mole, pendant 14 jours à température ambiante, suivie de 4heures à 90°C sous reflux pour la solution mixte chrome-aluminium.

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

L'intercalation de l'argile est basée sur l'échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique déjà préparée.

La montmorillonite sodique est dispersée dans l'eau distillée (1% d'argile), sous agitateur magnétique pendant 24h pour hydrater les feuilles d'argile et assurer le maximum de gonflement de l'argile. Ensuite, la suspension argileuse est dosée par la solution polyhydroxy-métallique, goutte à goutte, sous agitation rapide avec un rapport [métal] / MMT- $\text{Na}^+$  égal à 10mmol/g d'argile. A la fin du dosage on laisse la MMT en contact avec la solution pontante pendant 2 à 4h pour assurer un bon échange cationique. L'argile intercalée est séparée de la solution par filtration sous vide et , lavée plusieurs fois à l'eau distillée, pour éliminer l'excès de sels. Puis, la montmorillonite intercalée est séchée dans une étuve à 50°C , pendant 4 jours.

Le traitement thermique du solide obtenu se déroule à 300°C pendant 2h sous un flux d'oxygène de 5l/h avec une montée en température de 5°C/min.

Le traitement thermique permet, d'éliminer l'eau contenue dans l'argile, les groupements OH restants et certaines impuretés, comme les carbonates. Le traitement est réalisé dans un four LINN-ELEKTRO-THERM.

### **2.1.4. Préparation de l'argile à piliers imprégnée:**

#### **2.1.4.1. Précurseur $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**

La préparation de la solution d'imprégnation consiste à dissoudre une quantité bien définie (5% en poids de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) dans l'eau distillée, sous forte agitation pendant 15 minutes.

On disperse 2g de MMT-Na ou MMP-Al dans 200ml d'eau distillée (1% argile) sous forte agitation pendant 24h. Après la période d'hydratation du support argileux, la solution d'imprégnation est ajoutée, goutte à goutte, avec un débit d'environ 5ml/min. Le mélange reste sous forte agitation pendant 2 à 4 h.

Après, on filtre l'argile de la solution imprégnée. L'argile retenue est suivie immédiatement de plusieurs lavages à l'eau distillée. Le séchage se fait dans une étuve à 50°C pendant 4 jours. Le traitement thermique à 300°C pendant 2h sous un flux de 5l/h avec une montée en température de 5°C/min.

#### **2.1.4.2. Précurseur $\text{Cr}(\text{acac})_3$ :**

##### **● Préparation du complexe :**

Dans un ballon on dissout 1g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 34ml d'eau distillée. On ajoute 7g d'urée et 2ml d'acétylacétone.

La mélange est chauffée à 100°C pendant une nuit. Les cristaux formés sont filtrés et séchés sur le Büchner, puis dissous dans 7ml de Toluène chaud (80°C) et 25 ml d'éther de pétrole chaud. Le mélange est refroidit, à température ambiante dans un bain de glace.

Après quelques minutes, la solution est filtrée et les cristaux sont laissés sécher [4].

● **Imprégnation :**

On dissout une quantité bien définie (5% en poids de  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  dans du benzène sous forte agitation pendant 15 minutes. On ajoute cette solution, goutte à goutte au débit de 5ml/min dans la suspension argileuse et on laisse le mélange en contact 2 à 4h, sous forte agitation. La montmorillonite imprégnée est séchée dans une étuve à 50°C pendant 4 jours.

Les différents protocoles expérimentaux sont présentés sous forme d'organigramme (figures 2.2 ,2.3 et 2.4)

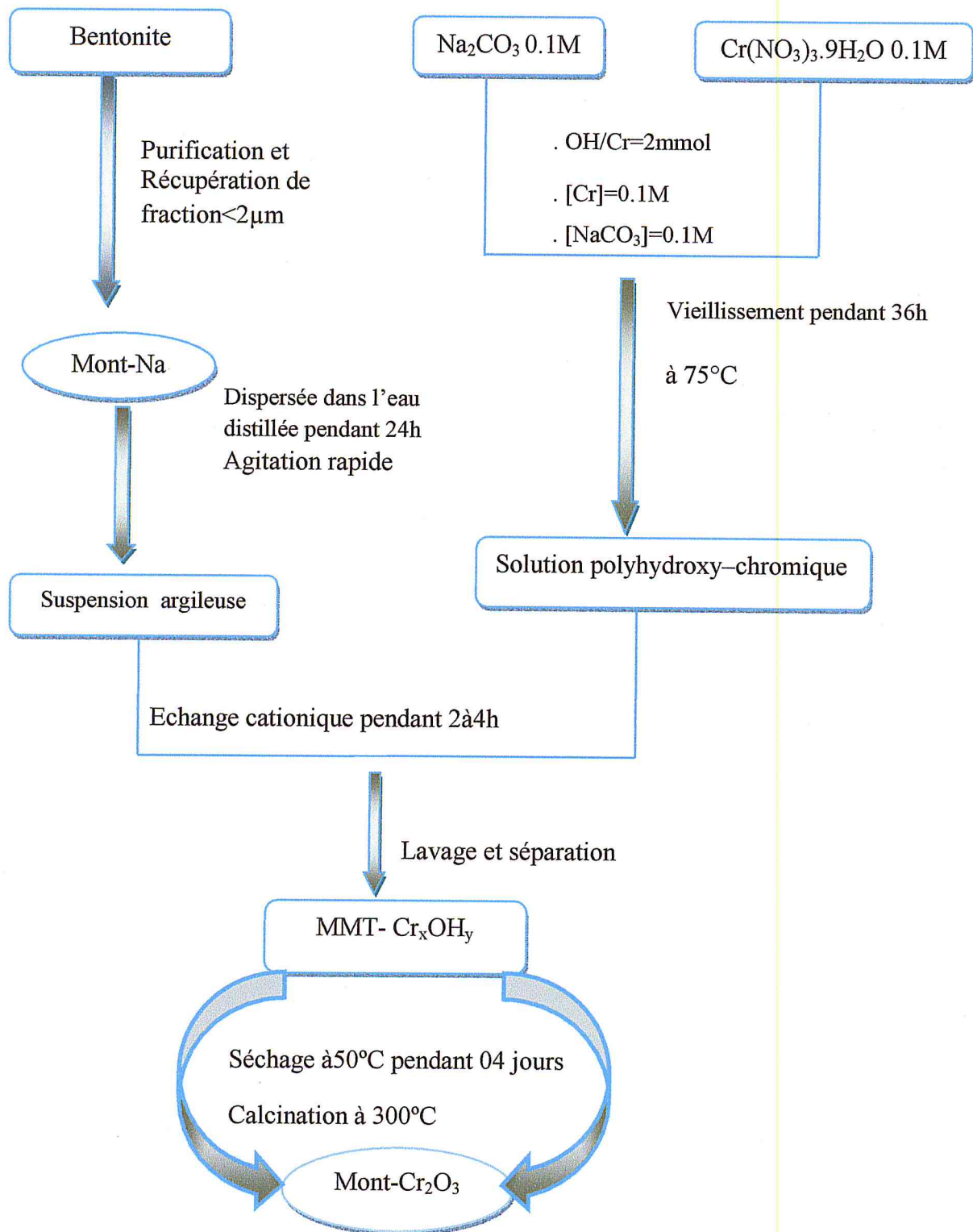


Figure 2.2: Procédure expérimentale de préparation une argile pontée au chrome



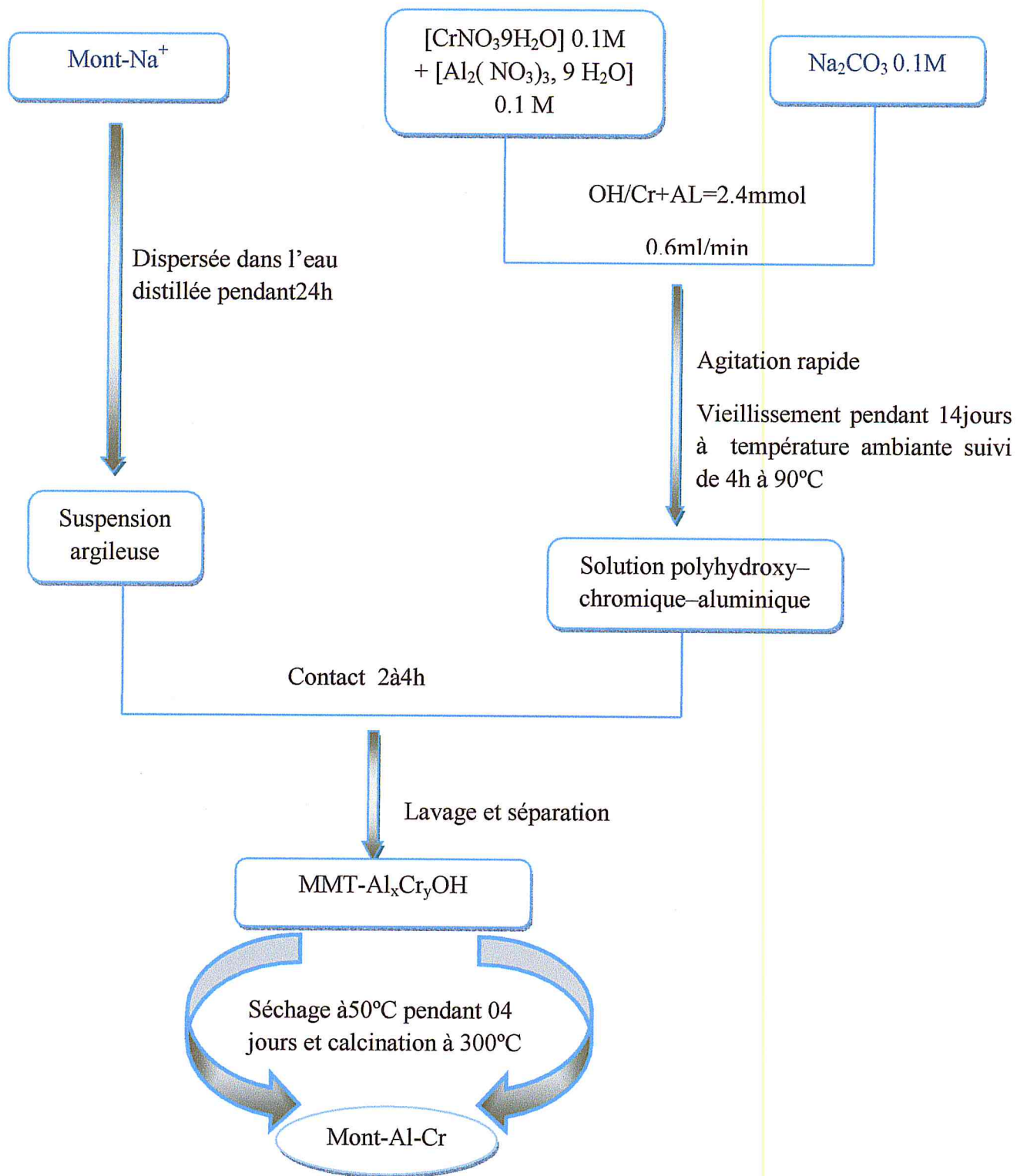
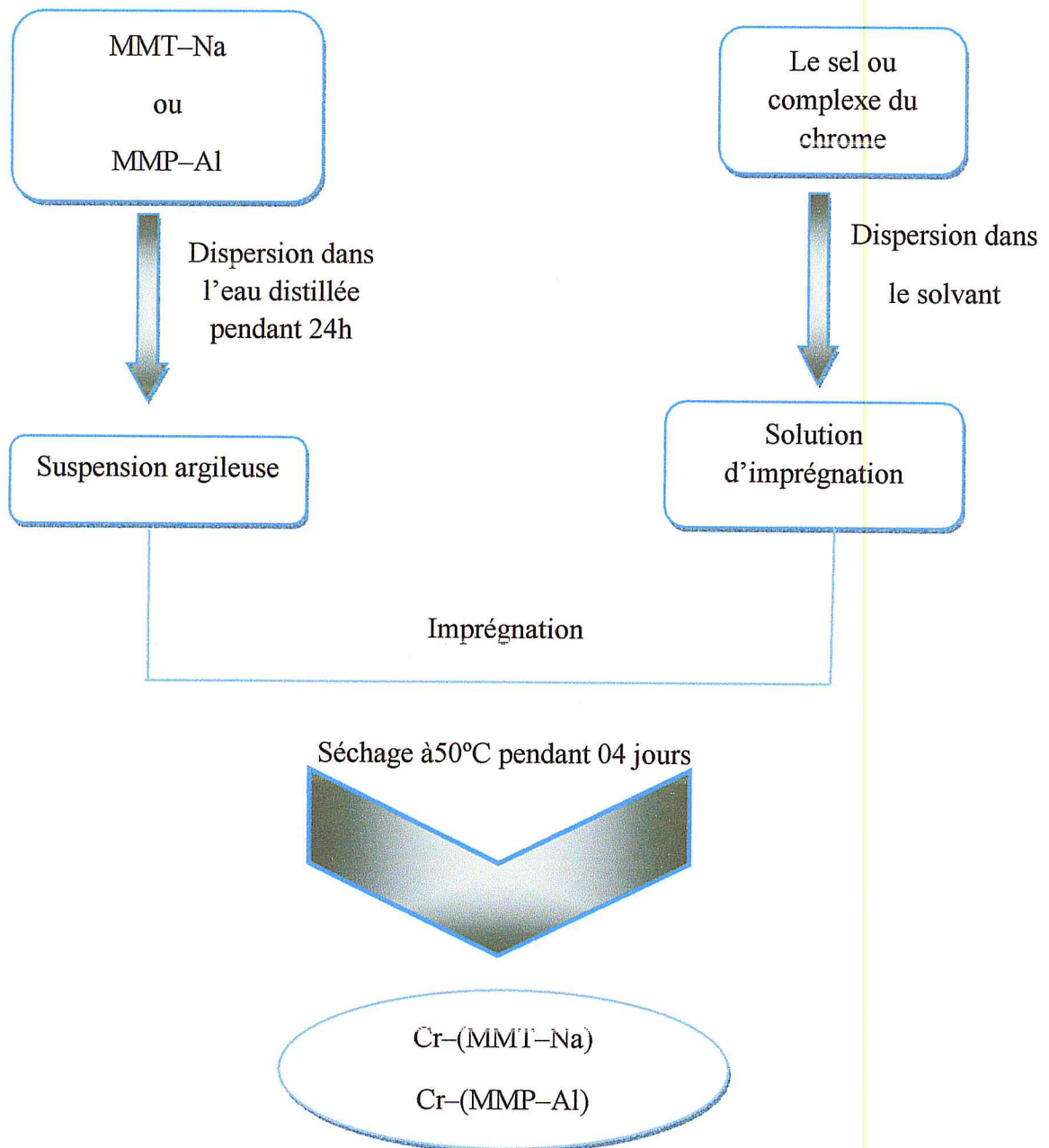


Figure 2.3: Procédure expérimentale de préparation une argile pontée au chrome-aluminique



**Figure 2.4:** Procédure expérimentale de préparation une argile imprégnée au chrome

### 2.3. Technique de caractérisation du catalyseur préparé:

La caractérisation des échantillons préparés avec différentes méthodes et techniques (FX, DRX, BET, ATG et IRTF) permet de voir les transformations subites par la montmorillonite, avant et après pontage. Le vieillissement de la solution pontante est suivi par spectroscopie UV-visible. La chromatographie en phase gazeuse est utilisée à la fin pour analyser les produits de la réaction.

#### 2.3.1 Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en solution aqueuse, dans des cuves en quartz, de trajet optique 1cm, dans la gamme spectrale 300 à 700 nm. L'appareil utilisé étant de marque SHIMADTZU type 1201 contrôlé par un logiciel sous windows.

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

#### 2.3.2. Fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale, qui permet l'analyse de tous les éléments à partir du bore ( $Z=5$ ). Toutes les analyses de fluorescence X sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Philips type PW 152 équipé d'une anticathode en rhodium.

#### 2.3.3. Diffraction des rayons X

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux, entre les feuillets, et par conséquent la hauteur du pilier intercalé.

L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction, à partir de la loi de Bragg.

$$\text{Loi de Bragg: } 2d \sin \theta = n \lambda$$

$\lambda$  : Longueur d'onde de la source ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5418\text{\AA}$ ).

$d$  : Espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin.

$\theta$  : Angle entre le faisceau incident et le réseau du plan.

$n$  : Ordre de diffraction.

Dans notre cas, l'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips, 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  $10^\circ$ .

#### **2.3.4. Mesure de la surface spécifique:**

La surface spécifique est calculée par la méthode de BET (Brunaur, Emmett, Teller) à partir de l'isotherme d'adsorption. Cette méthode repose sur le phénomène d'adsorption physique du gaz par le solide, et plus précisément sur la détermination du volume de gaz nécessaire pour couvrir une couche monomoléculaire, la totalité de la surface de l'échantillon.

Il existe plusieurs formes d'isotherme (elles mêmes fonctions de la texture du solide) et les lois les plus applicables pour calculer les différents paramètres texturales sont celles de Langmuir et BET.

Les mesures de surface ont été réalisées grâce à un appareil Micromeritics, automatisé et doté d'un logiciel ASAP 2010.

#### **2.3.5. Analyses thermique différentielles (ATD) et analyses thermogravimétriques (ATG) :**

La thermogravimétrie permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse de l'échantillon, principalement causée par le départ d'eau et par la destruction des matières organiques qu'il contient.

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

Les enregistrements ATD et ATG sont réalisés conjointement sur un appareil NETWSCH STA 409 PC. L'appareil mesure en continu la différence de température entre l'échantillon et la référence (un creuset en platine vide), tous deux placés dans un même four. Une microbalance permet de suivre la perte de masse durant la mesure. Le chauffage de l'échantillon (5 à 10 mg) s'effectue sous un débit gazeux (air) voisin de  $10 \text{ L.h}^{-1}$ , jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  à une vitesse habituelle de  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

### **2.3.6. 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  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ . Cette technique nous permet d'obtenir des renseignements (structure, pontage...) sur l'argile utilisée.

### **2.4. Analyse des produits de réaction :**

La chromatographie est une technique 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 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 nommée temps de rétention.

Les produits obtenus sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est un chromatographe de marque SCHIMADZU.GC.17A, équipé d'une colonne capillaire O.V.1701 de 25m de longueur et de 0.2mm de diamètre interne.

Les conditions de séparation sont :

- ◆ Gaz vecteur : hélium (He).
- ◆ Température de la colonne : l'analyse est effectuée à programmation de température de  $30^\circ\text{C}$  jusqu'à  $160^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffage de  $4^\circ\text{C/min}$ . La température initiale est maintenue à  $30^\circ\text{C}$  pendant 4 min.
- ◆ Débit de la phase mobile  $30 \text{ ml/min}$  avec une pression de  $120 \text{ KPa}$ .
- ◆ Température de l'injecteur  $200^\circ\text{C}$  et la température du détecteur  $220^\circ\text{C}$ .

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

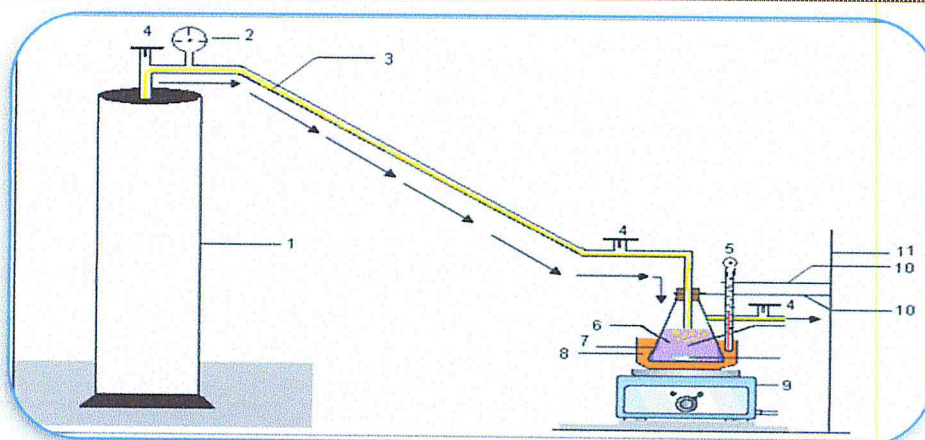


Figure 2.5: Schéma d'un réacteur d'oxydation de hexanol-1.

- |                         |                  |                        |
|-------------------------|------------------|------------------------|
| 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.      |                        |

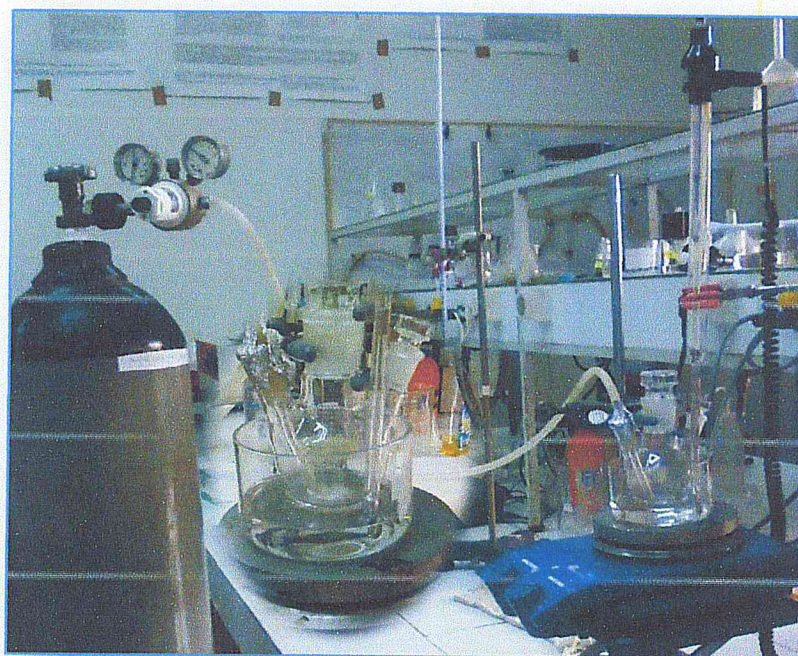


Figure 2.6: Photo du montage réactionnel utilisé pour l'oxydation de l'hexanol-1

Reference

1. M. S TzouetT. J.Pinnavaia., Catal. Tod., 2, 1988, p.243-259.
2. N.Bouchenafa, K. Khouli, O. Mohammedi, Desalination, vol 217 (1-3), 2007 p.282-290.
3. D. Zhao; Y. Yang et X. Guo, Zéolites, 15, (1995), p.58-66.
4. A Daniel « Chimie mineral Laboratoire 161 ,19 novembre 2008 .

# *Chapitre 3*

---

## *Résultat et discussion*



## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

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.

Nous avons choisi, pour incérer le chrome dans nos supports, deux précurseurs à savoir le nitrate du chrome ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et l'acétylacétonate de chrome  $\text{Cr}(\text{Acac})_3$

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.

- La fluorescence X pour la composition élémentaire.
- La diffraction des rayons X (DRX), qui met en évidence les différentes transformations qu'a subit la montmorillonite, au cours du processus de l'intercalation.
- La physisorption à 77K renseigne sur la surface spécifique offerte par ces argiles modifiées. L'étude de la porosité est faite par la méthode Dubinin-Astakhov.
- L'IRTF va nous permettre d'obtenir un certain nombre de renseignements (structure, pontage...) concernant les argiles utilisées.
- L'UV-Visible de la solution pontante
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour déterminer le domaine de stabilité des échantillons.

#### **3.1. UV-Visible et pH de la solution pontante :**

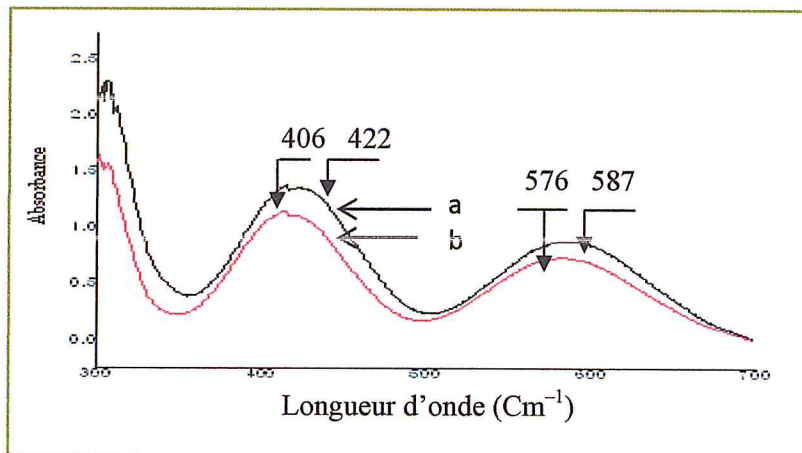
L'étude du polymère a été suivie par spectrométrie UV-Visible, ainsi que par la mesure du pH.



### 3.1.1. La solution pontante de chrome simple:

La solution de nitrate du chrome ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) a une couleur bleutée, due essentiellement aux ions chrome monomérique  $\text{Cr}^{+3}$  [1-3]. Le spectre UV-visible de cette solution, montre la présence de deux bandes d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ), la première située à 576nm et la deuxième à 406nm, accordées aux transitions électroniques [ $1$ ],  ${}^4\text{T}_{1u} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  et  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  respectivement. La valeur du pH, de cette solution est de 2.45.

Au cours du dosage par la solution basique, la couleur du chrome vire graduellement de la couleur bleutée au bleu verdâtre. Après un temps de "vieillessement", elle devient vert foncé. Ce changement indique l'hydrolyse du chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ) [4], il accompagne un décalage dans les  $\lambda_{\text{max}}$  de 406 à 422 et de 576 à 587 nm respectivement (Figure 3.1). Les travaux de plusieurs auteurs [4-6] montrent la présence de plusieurs espèces autre que le monomère, comme le dimère, trimère et même le tétramère.



**Figure 3.1** : spectre UV-visible de la solution pontante du chrome

(a) nitrate de chrome 0.1

(b) vieillesse à 75°C pendant 36h

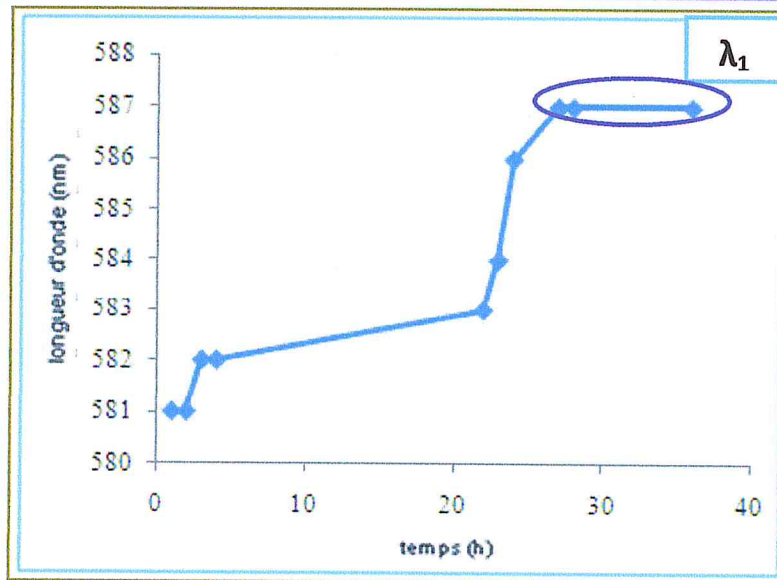
Au cours du dosage le pH de la solution pontante du chrome augmente de 2.34 à 3.96. Lors du vieillissement le pH diminue pour atteindre une valeur constante de 2.71 au bout de 36h (tableau 3.1).

Tableau. 3.1. : Variation de pH et les bandes d'absorption de la solution pontante du chrome simple.

		UV-Visible		Valeur de pH	
		$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)		
Dosage	$V_{Na_2CO_3}$ (ml)	0	574	406	2.45
		5	574	409	2.34
		10	579	410	2.77
		15	579	412	2.81
		20	581	413	2.89
		30	582	414	3.28
		40	582	414	3.69
vieillessement	Le temps(h)	00	582	414	3.69
		01	581	415	3.30
		02	581	415	3.22
		03	582	415	3.07
		04	582	414	3.04
		22	583	417	2.91
		23	584	418	2.84
		24	586	419	2.75
		27	587	422	2.71
		28	587	422	2.71
36	587	422	2.71		

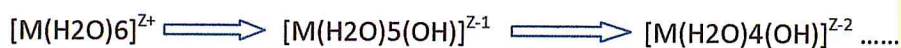
Le temps est un facteur très important pour l'orientation de déplacement des bandes d'absorptions (tableau 3.1).

D'après les résultats, on remarque que la valeur des bandes d'absorption augmente progressivement avec le temps atteignant une valeur de 587 et 422 nm respectivement pour  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , après 24h de vieillissement. Au delà de 24h le pH se stabilise (figure 3.2). Cette stabilité de variation dans les bandes d'absorption peut être due cinétiquement à la fin de la réaction. On peut conclure que 24h est le temps effectif et suffisant pour la formation complète des différentes espèces polymériques présentes dans la solution.



**Figure 3.2** : variation des bandes d'absorption de la solution polymérique au cours du vieillissement.

Les ions chrome, présents initialement dans la solution, sont polarisants et possèdent, de ce fait, de fortes charges positives. Au premier temps du dosage, avec forte agitation, les ions  $\text{OH}^-$  ajoutés sont probablement polarisés rapidement par le chrome. Ce contact chrome-hydroxyle donne, par la suite, des espèces polycationiques. Comme l'hydrolyse des cations métalliques est envisagée comme étant un déplacement progressif des protons à partir des molécules d'eau, nous avons remarqué une diminution de la valeur du pH.



L'ajout graduel de la solution basique  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  augmente sensiblement la valeur du pH. Cette augmentation, due probablement à l'augmentation du nombre d'ions hydroxyde libre, dans la sphère du chrome, peut créer un environnement basique.

Par contre, au cours du vieillissement, on remarque une diminution du pH, de 3.30 à 2.71 (figure 3.3). Les ions hydroxydes, présents dans la solution, réagissent avec le chrome. Cette réaction peut libérer plus de protons. Ces protons augmentent l'acidité du milieu et par conséquent la valeur du pH diminue. Ce même phénomène a été observé par Pinnaviai et al[1] et confirmé par L.Benatallah et al[7].

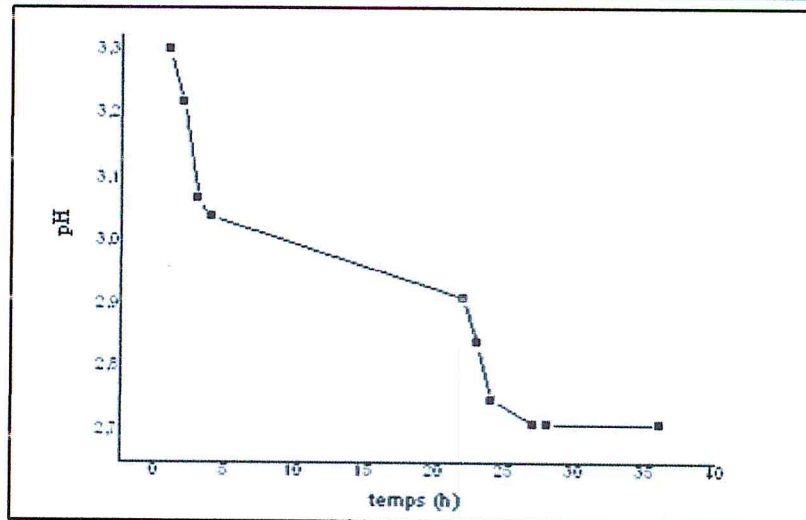


Figure 3.3: variation du pH de la solution polymérique de chrome au cours du vieillissement.

### 3.1.2. La solution pontante d'aluminium :

Pour comprendre mieux le comportement de la solution mixte chrome aluminium, nous avons essayé d'examiner le caractère acido-basique de la solution d'aluminium seul. Le suivi de l'évolution de pH de la solution d'aluminium dans les différentes étapes de préparation, (dosage et vieillissement est réalisé).

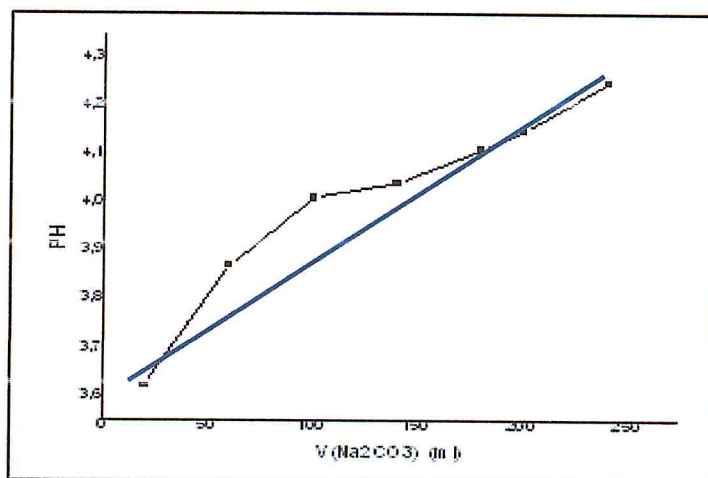
Tableau. 3.2. Variation de pH pour la solution pontante polyhydroxy –Aluminique.

			pH
dosage	$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (ml)	20	3.62
		60	3.87
		100	4.01
		140	4.04
		180	4.11
		200	4.15
		240	4.25
vieillissement	Le temps (h)	0	4.25
		1	4.25
		2	4.23
		44	4.22
		46	4.21
		47	4.21
		48	4.21

D'après le tableau 3.2, le pH a peu varié (presque constant). Il reste acide.

La solution de nitrate d'aluminium a un pH initial de 3.42. Au cours du dosage de la solution aluminique par la base, cette valeur du pH augmente jusqu'au 4.25. Après un repos de 48h, elle diminue pour atteindre une valeur de 4.21 (tableau 3.2).

A travers ces résultats on peut remarquer que l'acidité de la solution polymérique d'aluminium est moins importante que celle du chrome. Cette différence d'acidité peut être liée à différents paramètres, qui jouent un rôle important au cours de la préparation des complexes hydroxy-métalliques obtenus à la fin, comme la nature du métal et les conditions de préparations de différentes solutions (concentration, température, temps, vitesse d'agitation...).



*Figure 3.4:* variation des pH de la solution polymérique au cours du dosage.

### 3.1.2. La solution pontante au chrome –aluminium :

Lors du dosage de la solution pontante au chrome–aluminium par la solution basique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , on observe l'augmentation du pH. Il passe de 3.06 à 4.03 pour le rapport  $\text{Cr}/\text{Al}=1$  et de 3.12 à 4.34 pour le rapport  $\text{Cr}/\text{Al}= 5$

L'ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à la solution pontante conduit un décalage de  $\lambda_{\text{max}}$  de 574 à 582 nm pour le rapport  $\text{Cr}/\text{Al}= 1$  et de 576 à 583nm pour le rapport  $\text{Cr}/\text{Al}= 5$ . Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

**Tableau. 3.3.** Variation de pH et des bandes d'absorption d'une solution pontante mixte chromique –aluminique

		Cr-Al-1				Cr-Al-5		
		UV-visible		pH	pH	UV-visible		
		$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)			$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	
Dosage	$V_{Na_2CO_3}$ (ml)	20	574	410	3.06	3.12	576	410
		40	574	411	3.23	3.32	575	411
		80	578	<b>415</b>	3.35	3.50	579	<b>415</b>
		120	580	<b>415</b>	3.50	3.53	582	<b>415</b>
		240	<b>581</b>	<b>415</b>	<b>4.03</b>	<b>4.34</b>	<b>583</b>	<b>415</b>
vieillessement	$Le_{temps}$ (h)	<b>0</b>	<b>581</b>	<b>415</b>	<b>4.03</b>	<b>4.34</b>	<b>583</b>	<b>415</b>
		1	572	406	4.21	4.15	580	415
		3	573	407	4.02	3.95	582	415
		24	573	407	3.96	3.74	584	415
		48	574	406	3.70	3.61	585	415
		74	574	406	3.64	3.50	585	415
		96	575	407	3.62	3.44	585	415
		200	575	408	3.54	3.41	586	421
		<b>224</b>	<b>577</b>	<b>409</b>	<b>3.11</b>	<b>3.38</b>	<b>586</b>	<b>420</b>
		<b>248</b>	<b>577</b>	<b>409</b>	<b>3.11</b>	<b>2.70</b>	<b>587</b>	<b>420</b>
		<b>266</b>	<b>577</b>	<b>409</b>	<b>3.11</b>	<b>2.70</b>	<b>587</b>	<b>420</b>
		<b>312</b>	<b>577</b>	<b>409</b>	<b>3.11</b>	<b>2.70</b>	<b>587</b>	<b>420</b>
		<b>336</b>	<b>577</b>	<b>409</b>	<b>3.11</b>	<b>2.70</b>	<b>587</b>	<b>420</b>

D'après les résultats obtenus, on remarque que le comportement général de la solution intercalante dépend de la composition de la solution.

Le tableau 3.3 montre que:

- ⊕ 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. Plus, le temps est important, plus le déplacement vers les plus grandes longueurs d'ondes est important 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 réalisée au bout de 36 heures, alors que pour les solutions mixtes, cette dernière nécessite 336 heures.
- ⊕ 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.

- ⊕ Pour les rapports Cr / Al = 5, les longueurs d'ondes sont proches de celle de la solution polymérique simple. Ici le chrome se comporte de la même manière qu'en absence d'aluminium.
- ⊕ Le pH de la solution polyhydroxy-chrome-aluminique pour le rapport Cr/Al=5 à partir de la 10<sup>ème</sup> journée chute très rapidement en comparissant à celui obtenu avec le rapport Cr/Al =1. Cela peut être du à l'importante quantité de chrome dans la solution qui permet d'accélérer les différentes étapes de polymérisations. Cette acidité est comparable à l'acidité du chrome seul. Cette remarque confirme les résultats obtenus par [1.2.7] concernant le comportement de la solution polymérique mixte avec un rapport Cr/Al élevé.

Cette variation vérifie la formation d'autres espèces polymériques de chrome-aluminium formées dans la solution de chrome simple.

La figure 3.5 représente les spectres UV-Visible de la solution pontante mixte chrome-aluminium.

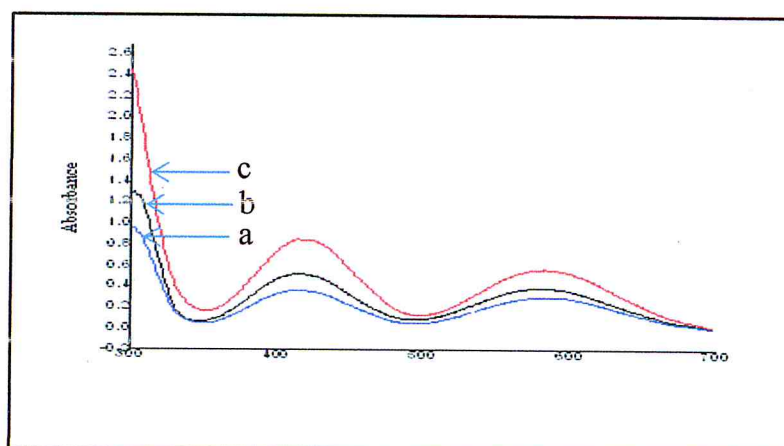


Figure 3.5: Spectre UV-Visible de la solution pontante de chrome- Aluminium

- a) après une journée
- b) après sept jours
- c) après 14 jours

### **3.2. Fluorescence X :**

L'analyse chimique des différents échantillons, par cette technique, permet de donner une idée sur la composition de la montmorillonite avant et après intercalation, et d'établir (avec précision) sa teneur en ses éléments.



Les résultats de l'analyse des échantillons argile brute [8] Mont-Na, MMP-Cr 10mmol/g, MMP-Al 10mmol/g et MMP-Cr-Al avec un rapport de Cr/Al de 0.2 mmol/mmol sont résumés dans le tableau 3.4.

**Tableau 3.4** : Résultats de l'analyse FX de quelques échantillons de l'argile pontée.

Élément Échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	PAF
Argile brute	<b>65.39</b>	<b>17.25</b>	2.10	1.20	1.42	2.15	0.60	<b>0.00</b>	0.20	8.20
MMT-Na	<b>57.12</b>	<b>19.87</b>	2.62	0.43	3.10	4.02	2.70	<b>0.00</b>	0.24	11.18
MMP-CrAl-0.2	<b>55.31</b>	<b>22.20</b>	2.64	<0.01	1.80	0.09	3.28	<b>1.50</b>	0.23	13.14
MMP-Cr-10	<b>50.01</b>	<b>17.01</b>	2.71	<0.06	1.39	0.12	2.80	<b>9.62</b>	0.22	15.00
MMP-Al-10	<b>56.97</b>	<b>23.12</b>	2.92	<0.01	2.01	0.20	3.00	<b>0.00</b>	0.23	11.00

PAF : Perte au feu à 900°C (en % Poids)

La première remarque concerne le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de l'argile purifiée et intercalée, évalué à 2,9. Cette valeur diminue par rapport à celle de la bentonite brute 3,8, cette diminution montre la bonne purification de l'argile (l'élimination du quartz). De plus ces résultats restent toujours en accord avec les données de la littérature. En effet, Du chaufour [9] admet que, ce rapport varie entre 2 à 5.5 pour une argile montmorillonite. Cela confirme bien l'appartenance de nos échantillons à la famille des "aluminosilicates". On remarque aussi que le phénomène d'intercalation n'a pas vraiment affecté ce rapport.

Dans les échantillons intercalés, nous observons une diminution notable de la composition en Na<sub>2</sub>O (<0.20%) et CaO (<0.01%) par rapport à la Mont-Na (4.02 et 0.43 respectivement). Ceci montre bien que ces éléments ne rentrent pas dans la composition du feuillet, et s'échangent facilement. Cela confirme qu'ils s'éliminent après le processus d'intercalation, et participent à la capacité d'échange cationique de la montmorillonite

L'intercalation du chrome, est justifiée par la présence d'oxyde chromique dans l'analyse des échantillons. On peut remarquer l'augmentation de leur teneur, qui marche dans le même sens avec celle du rapport Cr/Al. Cette augmentation est de 0 à 1.50% lorsque le rapport Cr/Al passe de 0 à 0.2mmol/mmol. De même la teneur est de 9.62% lorsque l'argile est pontée au chrome seul avec un rapport de 10 mmol /g.

### 3.2. La diffraction des rayons X :

Le spectre DRX d'argile brute, et celui de l'argile purifiée sont présentés par la figure 3.6. L'identification des pics a été faite par comparaison avec le travail de N. Bouchnafa et al [2]] et confirmé par L. Benatallah et al [7].

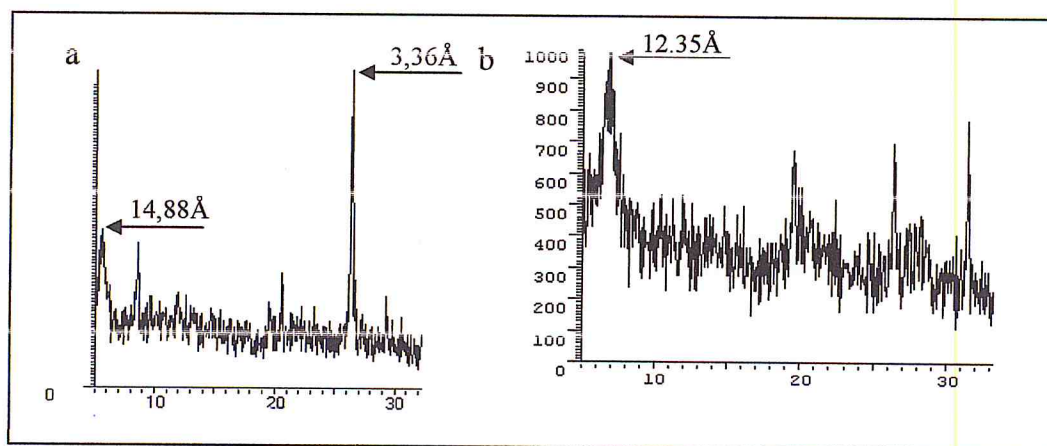


Figure 3.6 : Spectre DRX de la bentonite a) argile brute.

b) argile purifiée.

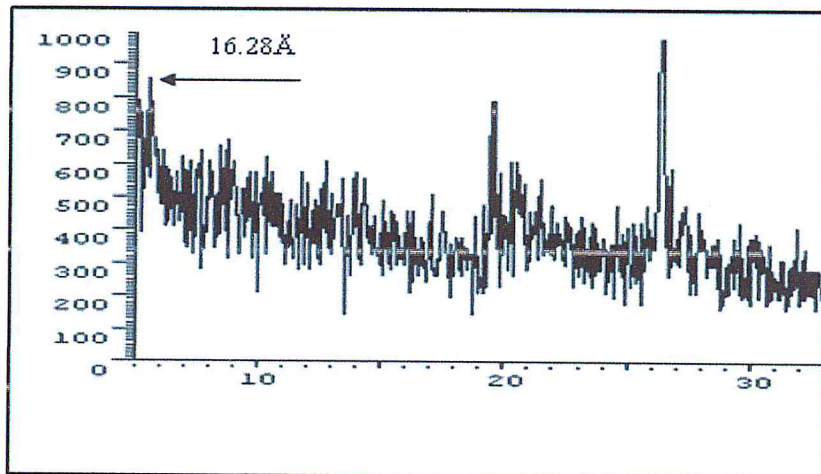
Le résultat DRX d'une bentonite brute montre la présence de certains pics caractéristiques des éléments cristallins sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à 3.36 Å. Le spectre DRX montre aussi une distance basale de 14.88 Å. Cette valeur diminue jusqu'à 12.35 Å, lorsque la bentonite subit une purification qui conduit à l'élimination maximum de ces impuretés.

Après purification, nous avons traité cette argile par une solution polyhydroxy-chromique et polyhydroxy-chromique-aluminique. La plus part des ions échangeables (généralement Na) sont remplacés par ces polymères de grande taille par rapport à celle de Na. Ceci traduit l'obtention des espacements interfoliaires plus importants que ceux de l'argile purifiée. Ces distances sont influées directement par le rapport que nous avons étudié, rapport Cr/Argile (mmol/g) et rapport de Cr/Al (mmol/mmol).

#### 3.2.1. Le rapport Cr/Argile

Le spectre DRX dans la figure 3.7 présente l'échantillon de la montmorillonite pontée au chrome seul, préparé selon les conditions suivantes :

$\text{CO}_2^{-2}/\text{Cr}^{+3} = 2 \text{ meq/mmol}$ ,  $\text{Cr/Argile} = 10$  et calcinée à 300°C



**Figure 3.7 :** Spectre DRX de la montmorillonite pontée au chrome seul pour l'échantillon Cr/Arg= 10mmol/g

Le résultat obtenu montre bien que l'intercalation du chrome seul conduit à l'élévation de la distance basale de l'argile de 12 à 16Å environ,. Le même résultat a été trouvé par F.Tomul et al [10]

### 3.2.2.Le rapport Cr/Al :

Nous présentons dans la figure 3.8les spectres DRX de l'argile pontée au chrome-aluminium calcinée et non calcinée, préparée selon les conditions optimisées par D. Zhao et al [11] :

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

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

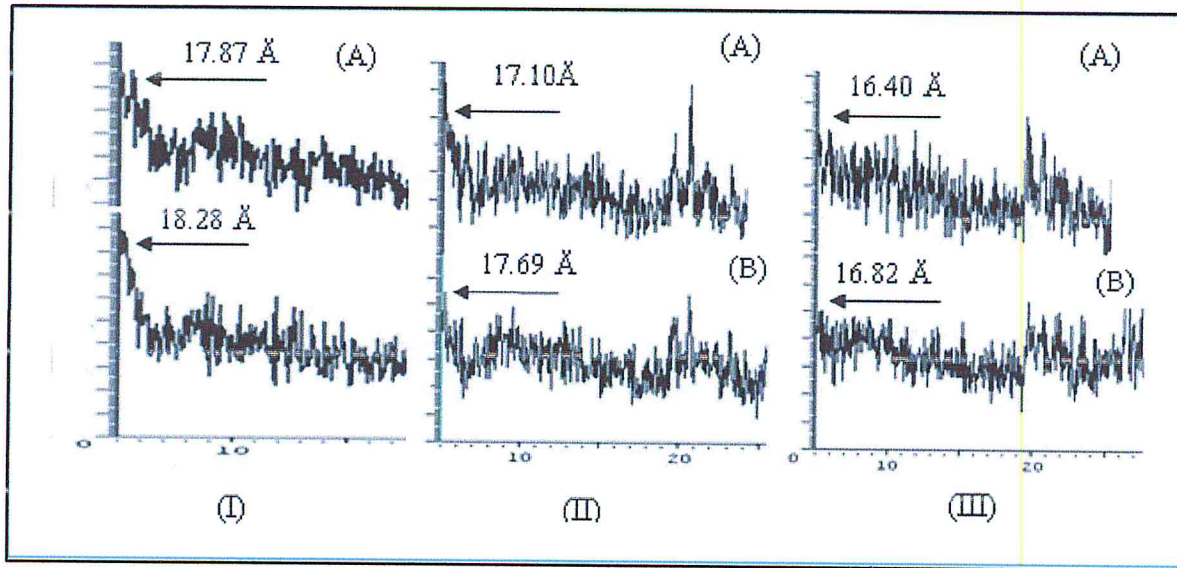


Figure 3.8: Spectre DRX de la montmorillonite pontée au chrome-aluminium

I: Cr/Al= 0.0mmol/mmol; II: Cr/Al=0.2mmol/mmol; III: Cr/Al=1.0mmol/mmol

A : calcinée ; B : non calcinée.

Le tableau ci-dessous résume les résultats de la distance basale obtenus par DRX. Cette distance correspond à la raie de diffraction  $d_{001}$  des échantillons pontés mixtes.

Tableau 3.5: La distance basale  $d_{001}$  de l'argile pontée au chrome –aluminium de différents rapports Cr/Al.

Rapport Cr/Al	0.0		0.2		1	
échantillon n	non calcinée	calcinée	non calcinée	calcinée	non calcinée	calcinée
$d_{001}(Å)$	18.28	17.87	17.69	17.10	16.82	16.40

Les résultats obtenus, d'après les analyses DRX, montre bien un élargissement marqué des feuillets de la montmorillonite sodique. Cela confirme d'une part le phénomène d'intercalation et d'autre part la grande taille des polymères mixtes, par rapport à ceux du chrome simple.

Les échantillons de rapport Cr/Al<1, donnent des distances basales de l'ordre de 18Å. Ce résultat montre que le polymère formé a une taille, comparable à celle de la structure de Keggin [11].

La distance basale de l'échantillon Cr/Al=1 est égale à 16.4Å. Ce résultat est comparable à celui de l'argile pontée au chrome simple. Pour ce rapport et selon D. Zhao [13], la somme des atomes de (Cr+Al) dans le mélange est proche de celui de la MMP-Cr et plus grand que MMP-Al seul, Ce qui lui confère le même caractère que la MMP-Cr.

Le traitement thermique des échantillons intercalés mixtes à 300°C a un effet notable sur l'évolution de la distance basale. Cette calcination permet la transformation des espèces polyhydroxy-métalliques aux piliers d'oxyderigides et stables, et conduit à une diminution de la valeur  $d_{001}$  de l'espèce interfoliaire (tableau 3.5).

#### ❁ Caractérisation de la montmorillonite sodique imprégnée de chrome :

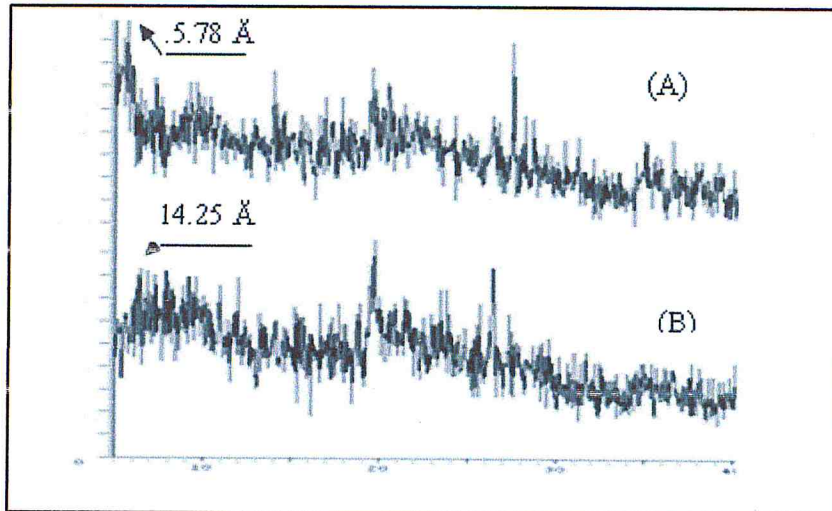
Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les résultats de la distance basale obtenus par DRX (tableau 3.6) des échantillons imprégnés à 5% de nitrate du chrome et d'acétylacétonate.

**Tableau. 3.6** : La distance basale  $d_{001}$  de montmorillonite sodique imprégnée au chrome.

Cr (MMT-Na)		
Forme du chrome	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cr(Acac) <sub>3</sub>
$d_{001}$ (Å)	14.25	15.78

La distance basale  $d_{001}$  de montmorillonite sodique est de 12.35Å, l'imprégnation de chrome soit sous forme du sel ou du complexe a conduit, d'après les résultats obtenus (tableau 3.6), à l'élévation de la distance basale de l'argile

La figure 3.9 représente le spectre DRX de la montmorillonite sodique imprégnée avec 5% Cr:



**Figure .3.9:** Spectre DRX de la montmorillonite sodique imprégnée au 5%de Cr

(A) : imprégnée par  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .

(B) : imprégnée par  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

✿ **Caractérisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et imprégnée de chrome :**

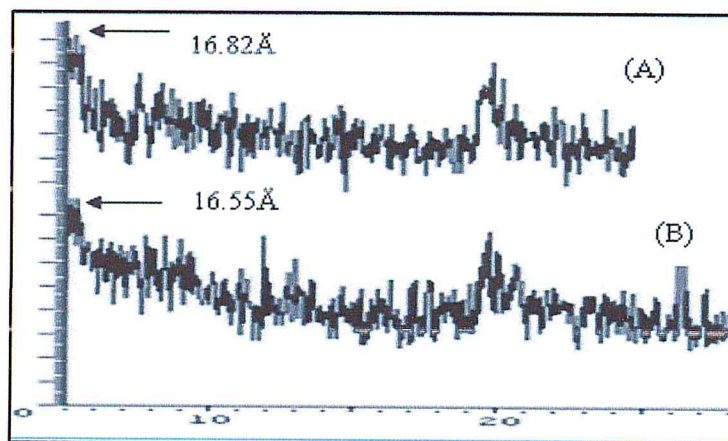
Dans le tableau 3.7 nous avons donné les résultats obtenus avec des échantillons imprégnés à 5% de nitrate du chrome et d'acétylacétonate.

**Tableau. 3.7 :** La distance basale  $d_{001}$  de l'argile intercalée à l'aluminium et imprégnées au chrome.

Cr (MMP-Al)		
Forme du chrome	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Cr}(\text{Acac})_3$
$d_{001}(\text{Å})$	16.55	16.82

Après imprégnation, nous observons une diminution dans la distance basale de l'argile. En effet, la distance basale de la MMP-Al de  $17.87\text{Å}$  chute suite à l'imprégnation au chrome. Cet abaissement montre que le chrome, une fois inséré, occupe une partie de l'espace interfoliaire et conduit à cette diminution.

La figure 3.10 présente le spectre DRX de l'argile intercalée à l'aluminium et imprégnée avec 5% Cr:



**Figure 3.10:** Spectre DRX de l'argile pontée à l'aluminium et imprégnée au 5% de Cr

(C) : imprégnée par  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .

(D) : imprégnée par  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

### **3.3. Surface spécifique BET :**

La physisorption de l'azote à 77K nous renseigne sur la texture des différents échantillons préparés.

La surface spécifique de la l'argile purifiée (Mont-Na) est de l'ordre de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ . Elle augmente, après pontage par des piliers de chrome et/ou d'aluminium. Cette évolution de la surface suggère que la modification de l'argile par pontage, développe un système poreux dans son espace interfoliaire. Cette augmentation dépend de plusieurs paramètres: le type de métal intercalé et le rapport métal/argile ou métal/métal.

#### **3.3.1. Effet du rapport sur la surface spécifique :**

L'effet des différents rapports étudiés dans la préparation de l'argile intercalée tels le rapport métal/Argile et Cr/Al sur l'évolution de texture des matériaux préparés, est suivi par la physisorption de l'azote à 77K.

##### **3.3.1.1. Le rapport métal/Argile :**

Le tableau suivant résume les différents paramètres texturaux de l'argile pontée, pontage simple (chrome et aluminium avec le rapport  $10 \text{ mmol/g}$ .

**Tableau. 3.8:** Les valeurs de  $S_{BET}$ ,  $S_{\mu-p}$  et les volumes poreux de l'argile pontée simple

Echantillons	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{\mu-p}$ ( $m^2/g$ )	$V_{pt}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{\mu-p}$ ( $cm^3/g$ )	Taux de la $\mu$ -porosité (%)
MMT-Na	40	-	-	-	-
Cr-10	122.51	60.39	0.126	0.034	27.45
Al-10	121.00	-	-	-	-

A partir du tableau 3.8 on remarque que la surface spécifique de l'argile pontée au métal simple est de l'ordre de  $120 m^2/g$ . Ces valeurs sont en accord avec les résultats des analyses par diffraction des rayons X. En effet, le pontage de l'argile par les espèces polymériques simples du chrome ou aluminium, augmente sensiblement l'espace interfoliaire, entraînant une meilleure accessibilité de l'azote dans cet espace et donc une augmentation de la surface spécifique (trois fois plus de celle de la Mont-Na). La valeur de la surface microporeuse constitue plus de 50% de la surface totale

### 3.3.1.2. Le rapport Cr/Al

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.9.

**Tableau. 3.9 :** Les différents paramètres texturaux de l'argile pontée au chrome-aluminium

Rapport Cr/Al	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{\mu-p}$ ( $m^2/g$ )	$V_{pt}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{\mu-p}$ ( $cm^3/g$ )	Taux de la $\mu$ -porosité (%)
0.2	124	67.62	0.136	0.038	28
1.0	150	89.28	0.145	0.057	40
5.0	152	92.42	0.147	0.059	40



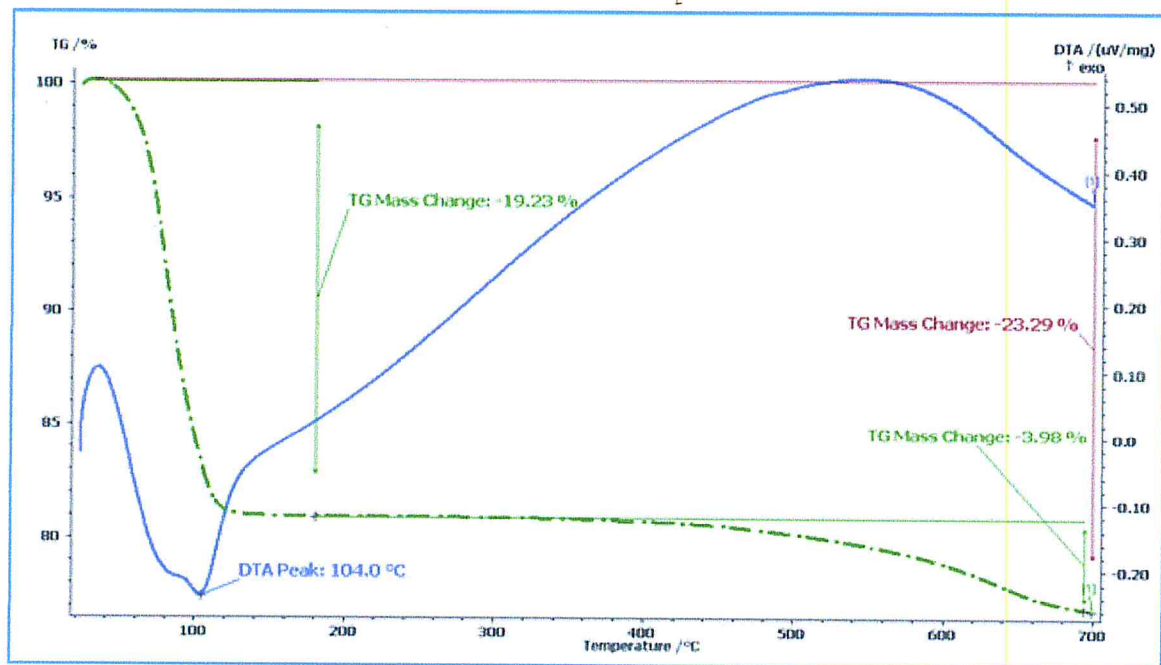
D'après les résultats, on remarque que le pontage de l'argile avec des ponts mixtes augmente sensiblement la surface spécifique, par rapport à celle obtenue avec le pontage simple. Elle augmente avec le même sens que la valeur du rapport Cr/Al. En effet, lorsque le rapport Cr/Al passe de 0,2 à 5 la surface spécifique de l'argile passe de 120 à 150 m<sup>2</sup>/g. L'argile pontée avec le rapport Cr/Al < 1 ou l'aluminium est prédominant, donne la même surface que celle pontée avec le métal simple à l'aluminium. Dans ce cas, la présence du chrome n'influe pas sur le comportement général de l'ensemble du complexe polyhydroxy-chrome-aluminique. Pour les échantillons avec des rapports Cr/Al ≥ 1, on remarque une importante augmentation dans l'aire spécifique (augmentation de 25%). La surface microporeuse, dans ce cas, constitue plus 60% de la surface totale. L'importante surface obtenue, dans ces échantillons, est due peut être à l'insertion d'un nombre important de piliers, avec une distance "inter-piliers" petite et une distribution plus homogène. Ce qui conduit à un nombre de pores plus grand, d'où une plus grande surface spécifique.

### **3.4. Analyse thermique (ATG) associée à l'analyse différentielle (ATD) :**

Les analyses thermiques et thermogravimétriques permettent de déterminer le domaine de stabilité thermique des échantillons. Les analyses ATG/ATD ont été effectuées sur les argiles pontées. Le chauffage de l'échantillon s'effectue sous air dans le domaine de températures 20-700°C avec une montée de température de 5°C.min<sup>-1</sup>. Les figures (3.11 à 3.14), présentent les résultats obtenus sur des échantillons calcinés.

#### **3.4.1. Analyse de MMT-Na :**

Le courbe ATG /ATD de MMT-Na montre une perte de masse en deux étapes (figure 3.11). Chaque étape est accompagnée d'un phénomène thermique.



**Figure 3.11 :** Courbe ATG /ATD de montmorillonite sodique : masse= 43.240 mg, domaine de température 20–700°C (5°C/min)

La première étape correspond à des pertes de masse entre 20–120°C environ de 19.23%. Cette perte est accompagnée d'un pic ATD endothermique avec un minimum centré à 104.0 °C. Elle est associée à la perte d'eau physisorbée de la montmorillonite. La deuxième perte de masse de 3.98% entre 400–700°C est attribuée à l'élimination du CO<sub>2</sub> absorbée. La montmorillonite sodique étant un bon adsorbant, la présence de CO<sub>2</sub> proviendrait du dioxyde de carbone atmosphérique qui serait adsorbé à la surface de l'argile.

#### 3.4.2. Analyse de l'argile pontée :

La décomposition thermique de l'argile pontée au chrome simple et mixte : MMP–Cr, MMP–Al, MMP–Cr–Al, montre des pertes de masse. Chaque perte est accompagnée d'un phénomène thermique. Les thermogravigrammes obtenus sont illustrés sur les figures 3.12 à 3.14.

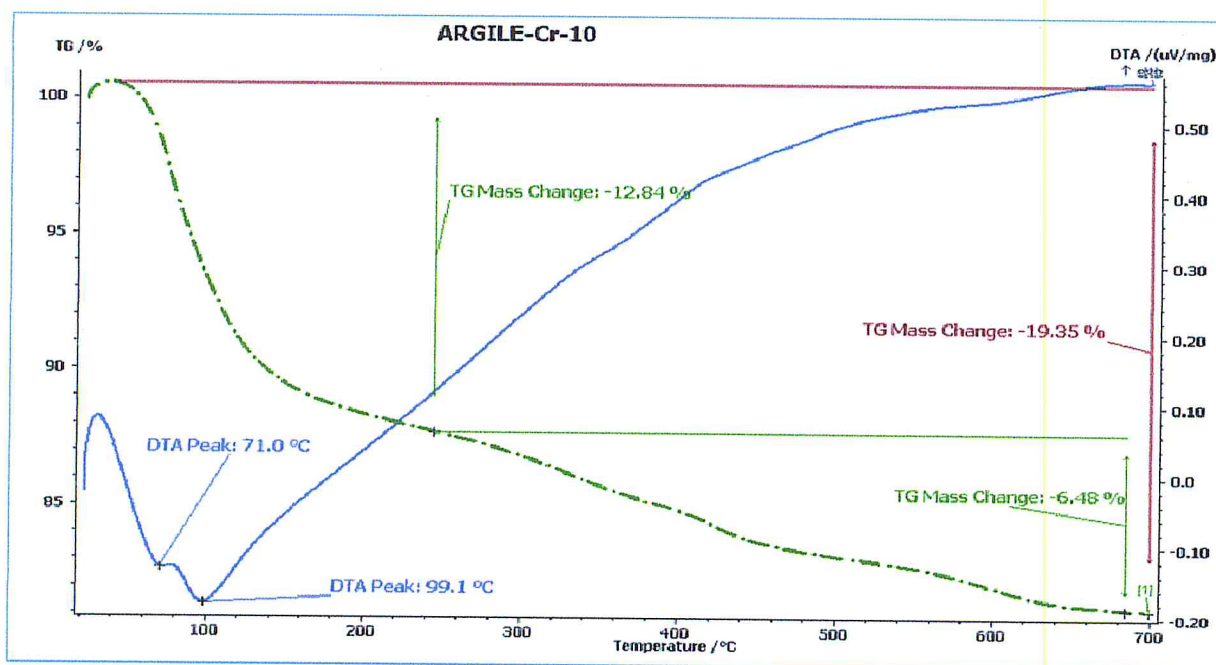


Figure 3.12: Courbe ATG /ATD du MMP-Cr10 : masse= 36.530mg, domaine de température 20–700°C (5°C/min)

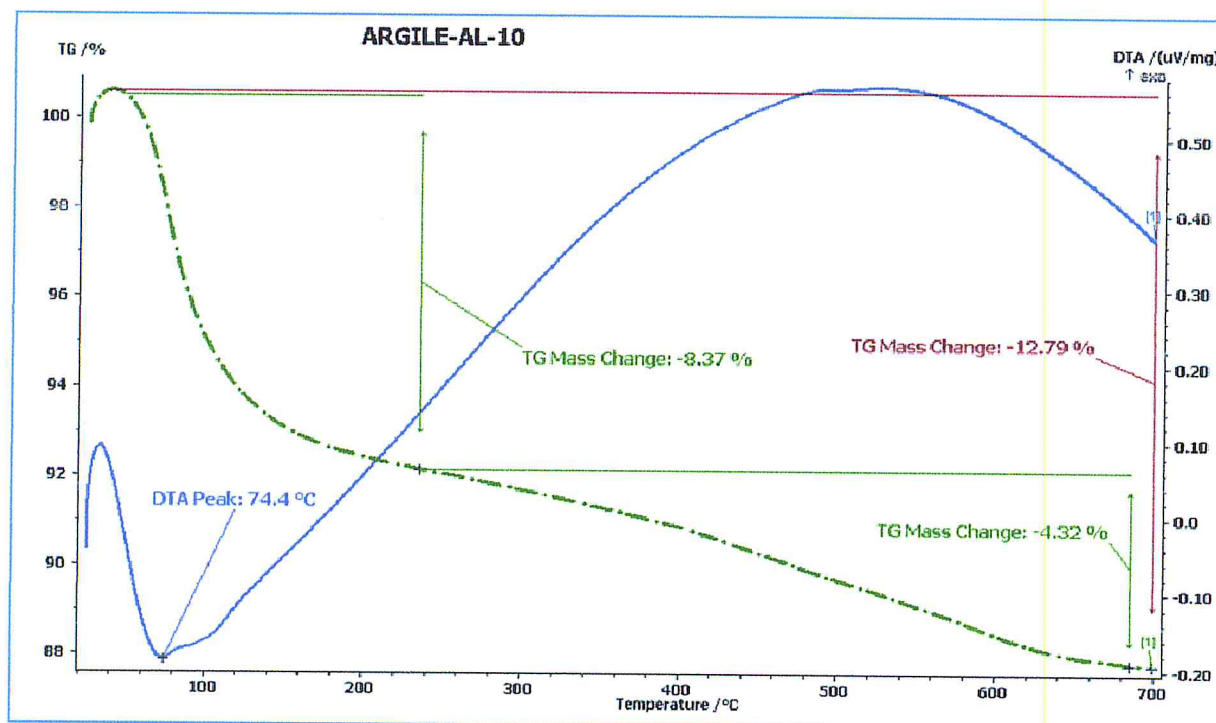
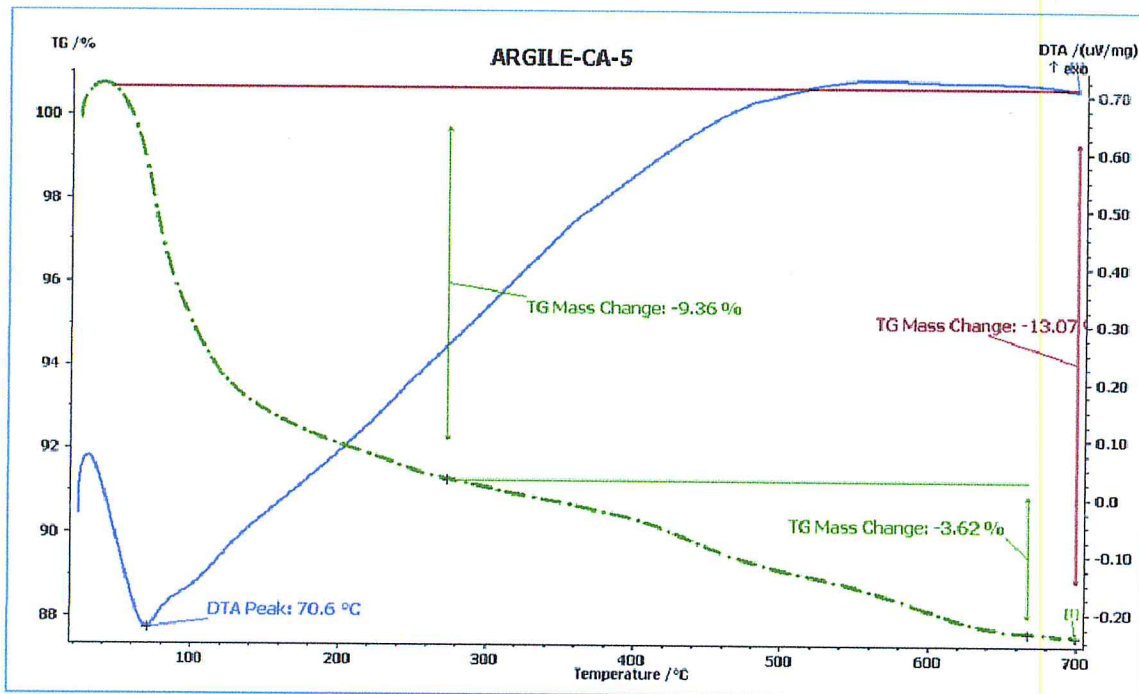


Figure 3.13: Courbe ATG /ATD du MMP-Al : masse= 29.154mg, domaine de température 20–700°C (5°C/min)



**Figure 3.14:** Courbe ATG /ATD du MMP–Cr–Al–5 : masse= 29.962mg, domaine de température 20–700°C (5°C/min)

#### ⊕ MMP–Cr10 :

L'échantillon MMP–Cr10 (figure 3.12) est caractérisé par des spics ATD :

- les premiers signaux endothermiques centrés à 71°C et 99.1°C à sont accompagnées par une perte de mase de 12.84%. Cette perte de poids est associée à la perte d'eau physisorbée de la montmorillonite présente dans le MMP–Cr10
- La deuxième perte de 6.48% a lieu entre 250–680°C. Cette perte correspond à l'élimination du CO<sub>2</sub>adsorbé, et élimination de l'eau intra-réseau (eau de constitution) [13]
- La perte totale de poids dans le domaine 20–700°C est de 19.35%, c'est la plus forte de masse enregistrée. Elle correspond essentiellement à l'élimination d'eau par déshydroxylation.

⊕ MMP-Al 10 :

Le thermogramme (figure 3.13) indique trois pertes de masse. Chaque perte de masse est accompagnée d'un signal ATD endo ou exothermique :

– Entre 20–250°C, nous notons une perte de masse de 8.37% attribuée à l'élimination de l'eau humidité et l'eau physisorbée. La perte de masse enregistrée dans ce domaine de température, est accompagnée par un large signal endothermique centré à 74.4°C.

– Dans la région 250–680°C, apparaît un exotherme à T=530°C, relatif à une perte en poids de 4.32% .Le domaine correspond à la perte de l'eau intra-réseau (eau de constitution)

– La perte totale de poids dans le domaine 20–700°C est de 12.79%

⊕ MMP-Cr-Al-5 :

Pour MMP-Cr-Al-5, nous observons pratiquement le même phénomène que pour MMP-Al 10. La figure 3.14 montre qu'il y a trois pertes de masse :

– La première perte de masse de 9.36% a lieu entre 20–140°C. Cette perte est liée à la désorption de molécule H<sub>2</sub>O physisorbée (eau d'humidité). Cette perte est accompagnée d'un pic ATD endothermique centré à 70.6°C.

– L'élimination de CO<sub>2</sub>, la perte de l'eau intra-réseau sont observées avec une perte en poids de 3.62%.

– La perte de masse totale est de 13.07%

Le tableau 3.10 regroupe les valeurs des différentes pertes de masse enregistrées dans la zone de température 50–300°C

**Tableau 3.10** : Pourcentage de perte de masse des catalyseurs déterminé par ATG

échantillons	Perte d'eau en poids en%	
	déshydroxylation (domaine=50–300°C)	Température de l'endotherme (°C)
MMT-Na	19.33	104
MMP-Al10	8.37	74.6
MMP-Cr-Al-5	9.36	70.6
MMP-Cr10	12.84	99.1

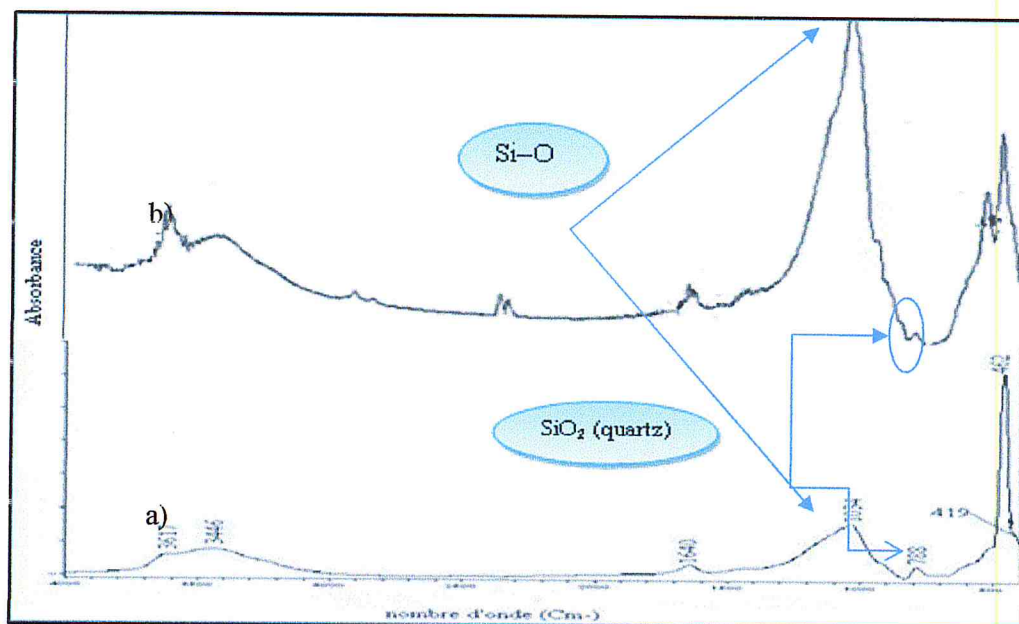
La comparaison des pertes en poids de l'eau interlamellaire (par déshydroxylation) des différents catalyseurs obtenus, révèle un ordre de stabilité décroissant :



### 3.4. Spectroscopie infrarouge :

Cette technique nous renseigne sur les différentes transformations s'effectuant dans la structure de l'argile, durant le processus de pontage et d'imprégnation.

Les formules structurales d'argile font apparaître des liaisons de type Si-O, Si-OM, M-OH (M soit Al, Mg ou Fe). Ainsi apparaît un grand nombre de groupements susceptibles de s'entourer de molécules d'eau [14]. Le spectre FTIR de l'argile brute est présenté sur la figure 3.15.a



**Figure 3.15.** Spectre IR-TF présenté les différentes modifications avant et après la purification de l'argile a) Brute b) Purifiée

Nous pouvons voir dans la figure 3.15 la présence d'une bande intense située à  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Elle correspond à la vibration de déformation du groupement OH de la molécule d'eau adsorbée entre les feuilles d'argile. De même, on peut observer deux bandes  $3617 \text{ cm}^{-1}$  et  $3446 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite et correspondant à la vibration d'élongation du groupement OH de l'eau, de la couche octaédrique [15].

Une large bande, située à entre 900-1200 et centrée à  $1034\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au Si-O structurale de la montmorillonite.

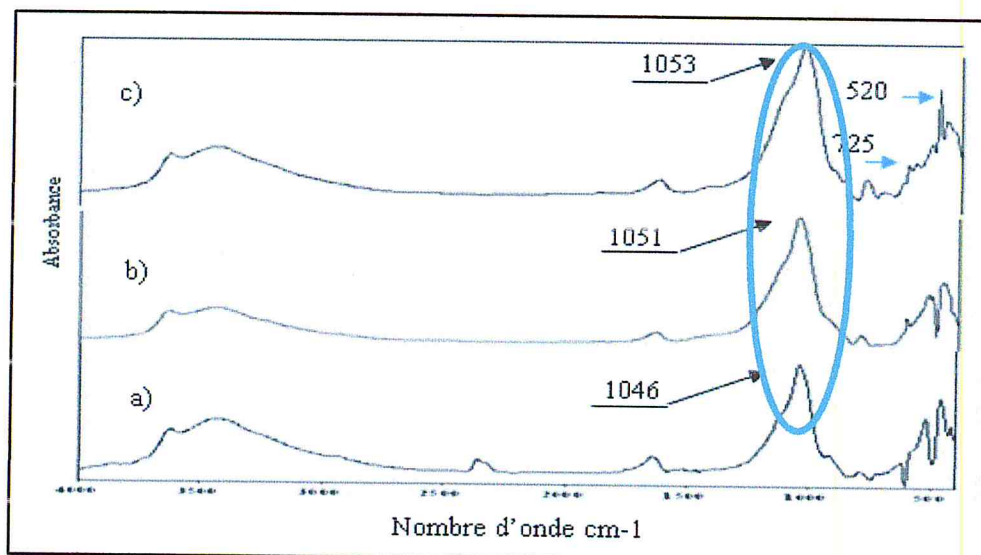
Le tableau suivant résume les différentes bandes caractéristiques IRTF de l'argile brute

**Tableau 3.11** : Principales bande de vibration de l'argile brute

Liaison	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
(OH) groupement d'eau	3617
	3446
(OH) groupement d'eau	1640
(Si-O)	1034
(SiO <sub>2</sub> ) quartz	788
(SiO-Mg)	462
(SiO-Fe)	419

Après purification de la bentonite ,nous remarquons sur spectre IRTF de la montmorillonite (figure.3.15.b) l'absence de pics, principalement le pic de quartz.

La figure 3.16 montre que la bande Si-O située à  $1034\text{ cm}^{-1}$  est déplacée après pontage avec les polyhydroxy-métalliques (chrome, aluminium et chrome-aluminium).



**Figure 3.16.** Spectre IR-TF présente le déplacement de la liaison Si-O après pontage

a) Chrome, b) aluminium, c) chrome-aluminium

Le tableau 3.12 résume la situation de la bande Si-O structurale de la montmorillonite de l'argile pontée.

**Tableau.3.12:** Bande de vibration structurale de la montmorillonite de l'argile pontée

Echantillon	MMT-Na	MMP-Cr	MMP -Al	MMP-Cr-Al
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )Si-O	1034	1046	1051	1053

La bande Si-O de 1034 cm<sup>-1</sup> est déplacée après le pontage par l'aluminium seul ou mixte avec le chrome [16] vers 1051 cm<sup>-1</sup> (figure 3.16). 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 3.16, on observe un développement de deux nouvelles bandes, l'une située à 725 cm<sup>-1</sup> et l'autre à l'environ 520 cm<sup>-1</sup>. La première de faible intensité et la deuxième plus intense. Qui sont essentiellement due à la présence de chrome qui remplace l'aluminium dans la structure Keggin[17].

#### ❁ Le spectre IR-TF du complexe de chrome (Cr(acac)<sub>3</sub>)

Le spectre IR du complexe acétylacétonate de chrome est représenté dans la Figure 3.17. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 3.13:** Bandes d'absorption du complexe acétylacétonate de chrome

Liaison	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Elongation (C – H)	2981
Elongation (C=O)	1548 et 15147
Deformation (C– H)	1417
Elongation (C-O)	1229
Elongation (C-C)	1018
Deformation (C II)	930

D'après la figure 3.17 nous observons une bande large de vibration apparaît dans le domaine 3000-2800cm<sup>-1</sup> caractéristique de l'élongation(C – H). Les bandes apparaissant



dans le domaine  $1730-1550\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de l'élongation (C=O). Une bande de vibration apparaît à  $1417\text{cm}^{-1}$  caractéristique déformation (C-H)

Nous pouvons identifier une bande de vibration correspondant à l'élongation (C-O) dans le domaine  $1450-1050\text{cm}^{-1}$ . La bande apparaissant à  $1018\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation(C-C). Nous pouvons voir aussi une bande  $930\text{cm}^{-1}$  correspond à déformation (C-H)

C'est même résultat a été trouvé par A Daniel[18]

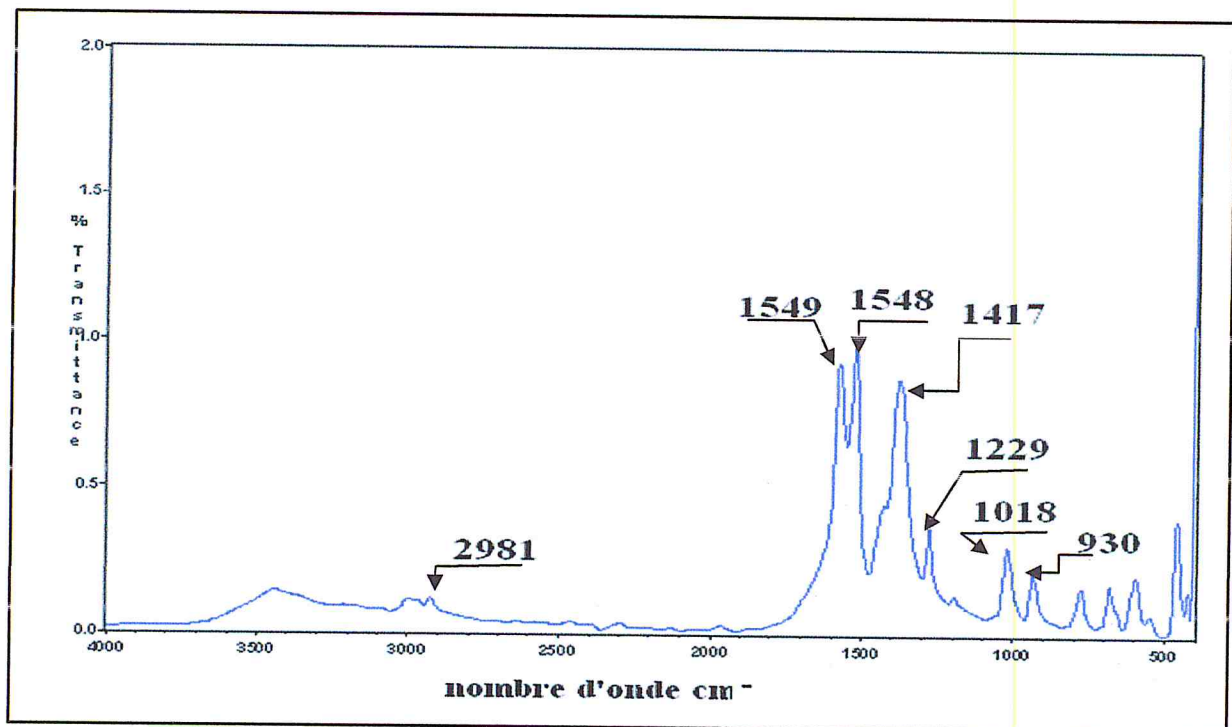
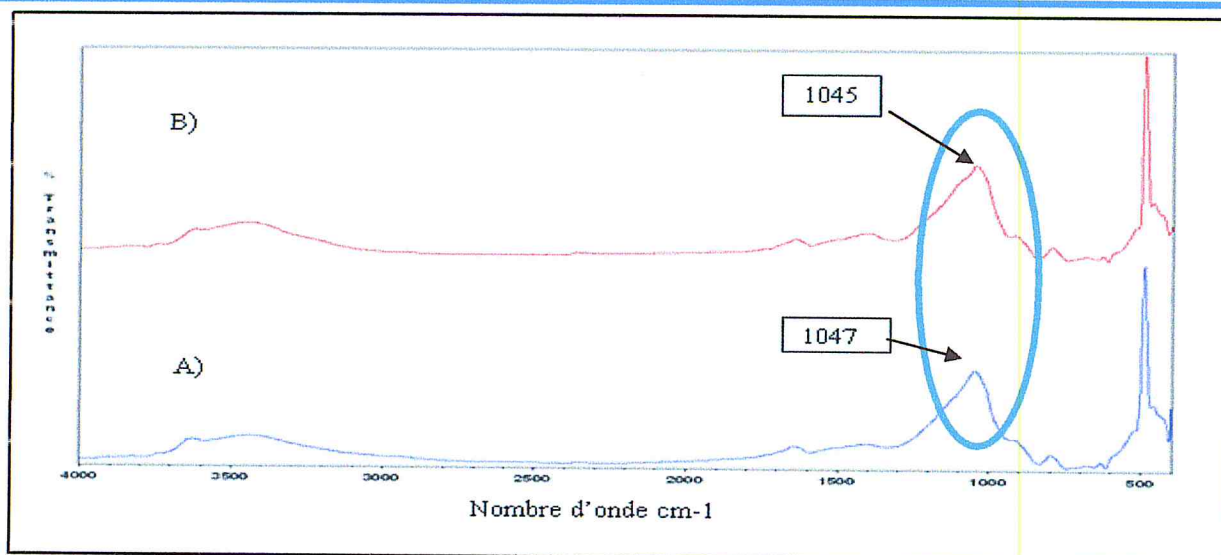


Figure 3.17. Spectre IR-TF du complexe acétylacétonate de chrome

#### ✿ Caractérisation de la montmorillonite sodique imprégnée de chrome :

La figure 3.18 montre que la bande Si-O située à  $1034\text{cm}^{-1}$  est déplacée après imprégnation de chrome



**Figure 3.18.** Spectre IR-TF présente le déplacement de la liaison Si-O après imprégnation de chrome

A)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

B)  $\text{Cr}(\text{Acac})_3$

Le tableau 3.14 résume la situation de la bande Si-O structurale de la montmorillonite après imprégnation de chrome

**Tableau 3.14:** Bande de vibration structurale de la montmorillonite sodique imprégnée au chrome

Echantillon	MMT-Na	Cr(MMT-Na)	
		Cr ( $\text{NO}_3$ ), $9\text{H}_2\text{O}$	Cr ( $\text{Acac}$ ) <sub>3</sub>
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Si-O	1034	1047	1045

Les résultats obtenus montrent bien que la bande Si-O de la structure de la montmorillonite ( $1034 \text{ cm}^{-1}$ ) est déplacée vers des fréquences plus élevées après imprégnation de chrome. Ce déplacement indique que, le chrome, est introduit entre les feuilles

✿ **Caractérisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et imprégnée de chrome :**

Le spectre FTIR de l'argile pontée à l'aluminium et imprégnée au chrome est représenté sur la figure 3.19.

On observe un déplacement de la bande de vibration Si-O vers des nombre d'onde plus faible ce déplacement indique que le chrome a été incorporé dans la structure de la MMP-Al, ce qui confirme les résultats de DRX

Le tableau 3.15 résume la situation de la bande Si-O structurale de la montmorillonite après imprégnation de chrome

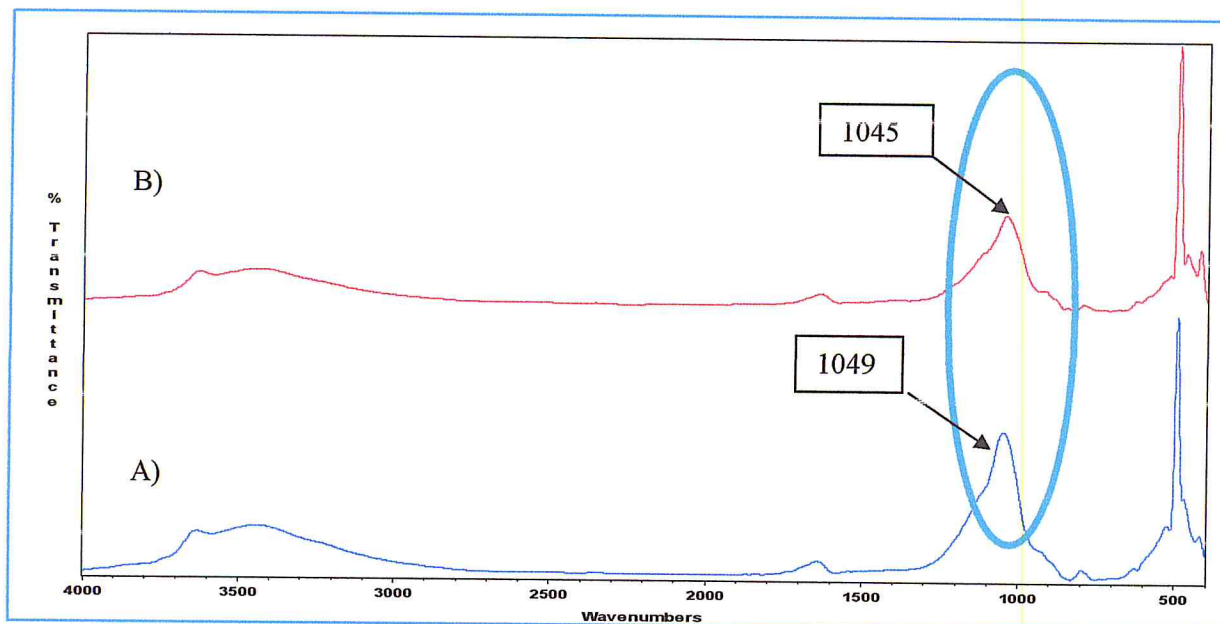


Figure 3.19. Spectre IR-TF présente le déplacement de la liaison Si-O de l'argile pontée à l'aluminium et imprégnée de chrome

A)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

B)  $\text{Cr}(\text{Acac})_3$

Tableau 3.15: Bande de vibration structurale de la montmorillonite de l'argile pontée à l'aluminium et imprégnée au chrome

Echantillon	MMP-Al	Cr (MMP-Al)	
		Cr ( $\text{NO}_3$ ), $9\text{H}_2\text{O}$	Cr (Acac) $_3$
$\nu(\text{cm}^{-1})$ Si-O	1051	1049	1045

Il faut noter qu'aucunes bandes caractéristiques du complexe de chrome ne sont détectées. Ces dernières sont en dessous des limites de détection, il faut probablement

augmenter la concentration de l'échantillon dans les pastilles de KBr pour pouvoir les apercevoir.

### 3.5. Testes catalytiques :

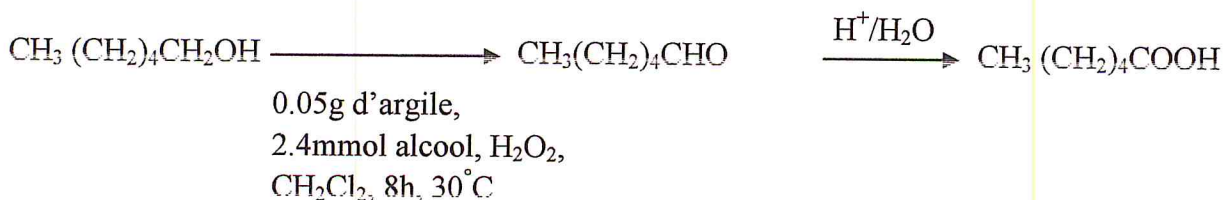
Les catalyseurs supportés et notamment les catalyseurs métalliques supportés sont une classe particulièrement importante de catalyseurs dont les performances sont étroitement liées à leur acidité, leur stabilité thermique et leur structure microporeuse

Les paragraphes précédents étaient consacrés à la préparation et la caractérisation des catalyseurs à base de montmorillonite pontée et imprégnée au chrome. Dans ce qui suit nous nous intéressons à leurs applications dans une réaction d'oxydation d'un alcool primaire par le peroxyde d'hydrogène à température de 30°C sous une pression inerte.

#### 3.5.1 Conduite de la réaction :

- ✓ Mettre 50mg de catalyseur (1/20 de l'alcool) dans le réacteur à un volume de l'hexanol-1 égale à 0.3ml.
- ✓ Mettre ce mélange à une température 30°C fixé au moyen d'un bain d'huile, sous agitation magnétique continue et subitun barbotage sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique
- ✓ Ajouté au mélange précédent le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en excès (4 équivalent), un volume de 10ml de solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et un volume de 1.4ml de l'octane (standard interne) Puis, le mélange réactionnel est gardé à température fixé sous une forte agitation pendant le temps de la réaction (04h).
- ✓ A fin de la réaction, réalisée une filtration pour récupérer le filtrat. les produits compris dans ce filtrat sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse (type GC/FID)

#### La réaction:



**Discussions:**

Les résultats obtenus des analyses chromatographiques des différents tests sont rapportés dans le tableau suivant :

**Tableau 3.16** : Résultats de l'étude catalytique de l'oxydation de phenyl-1propanol-1.

Echantillon	conversion (%)
MMT-Na	05
MMP-Al-10	16
Cr(MMT-Na), Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	40
Cr(MMP-Al), Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	17
MMP-Cr-Al-1	82
MMP-Cr10	95

La réaction d'oxydation de l'hexanol-1, conduite dans le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) à 30°C, en présence du système "Montmorillonite –chrome/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" aboutit à la formation de l'acide hexanoïque.

La MMT-Na utilisée comme précurseur dans le test catalytique retenu, est très faiblement active (5%) pour la réaction d'oxydation. Le fer structural (présent dans quelques sites octaédriques) peut être à l'origine de cette activité, mais son inaccessibilité (absence de porosité) ne donne qu'un faible taux de conversion.

En présence de la montmorillonite pontée à l'aluminium, on obtient une conversion de 16% (trois fois plus grande). Dans ce cas le fer de constitution est plus accessible et ceci est mis en évidence par l'analyse DRX et BET.

L'introduction du chrome dans la montmorillonite sodique mène à un gain en rendement (40%). Ce rendement est lié à la microporosité de cet échantillon. L'analyse par DRX de la Cr(MMT-Na), calcinée sous air à 300 °C avec une montée de température de 5°C/min, donne une distance basale de 14.25 Å.

La réaction d'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence la MMT pontée à Al<sub>13</sub> et échangée au chrome donne une plus faible conversion de hexanol-1 (17%). Nous proposons d'expliquer ce faible rendement par l'accessibilité plus difficile du milieu réactionnel aux différents sites



Reference

1. M. S Tzouet T. J.Pinnavaia. Catal. Tod., 2, 1988, p.243-259.
2. N.Bouchenafa, K. Khouli, O. Mohammedi, Desalination, vol 217 (1-3), 2007 p.282-290.
3. D. Zhao; Y. Yang et X. Guo, Zéolites, 15, (1995), p.58-66.
4. .H. Stunzi, W. Marty, Inorg. Chem. 22, 1983, p. 2145.
5. .Earley.J.A, et Cannon. R. D, vol.1, R. Carlen, Marcel.Dekker, Newyork, 1965, p.34
6. J. A. Laswick, and R. A. Plane, , J. Am. Chem. Soc. 81, 1959, p. 3564.
7. M. Ardon, and R. A. Plane, J. Am. Chem. Soc. 81(13), 1959, p. 3197-3200.
8. L. Benatallah et Sabour, J.Soc.Alger.Chim., 2008, 18(2), 193-208.
9. H. Khalaf, O. Bouras, & V. Perrichon, Microp. Mat, 8, 1997, p. 141.
10. P.DuChufour, «précis de pédologie ». Masson et Cie, paris, 1974.
11. F. Tomul,S.Balci . Applied Clay Science 43 (2009) 13–20.
12. P. Cañizares, J. L. Valverde, M. R. Sun Kou et C. B. Molina, Microp and Mesop. Mat., 29, 1999, p. 267.
13. Pierre PIALY. Docteur de l'université de LIMOGES. 2009
14. A. Boldirev, Spectres infrarouge des minéraux, Edit., Nedra, Moscou, 1976.
15. Mingelgrin. U, Kliger. L, Gal. M et Saltzman. S, 26, 1978, p. 299-307.
16. . Madejova et P. Komadel, J. Clays and Clay minerals, Vol. 49, 5, 2001, p. 410.
17. F.A.Cotton et G. Wilkinson, advanced. Inorganic. Chemistry, (5th edn), W. John and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988, p. 680.
18. A Daniel Chimie minerale, Laboratoire 161 ,19 novembre 2008 .

# *Conclusion*

---



## Conclusion

Le travail décrit les différentes étapes pour la synthèse d'un catalyseur supporté par une argile montmorillonite vues ses propriétés physico-chimiques importantes, car capables d'améliorer la réactivité et la sélectivité vers les produits désirés.

La Montmorillonite, préparée à base d'une terre brute appelée "Bentonite" provenant de gisement de M'zila région de Mostaganem, pontée au chrome et/ou aluminium présente des valeurs de distance basale et de surface spécifique remarquables..

La préparation du catalyseur consiste à intercaler entre les feuillets d'argile soit du chrome simple, soit en mélange Cr-aluminium, sous forme de complexe polyhydroxy-métallique, transformé, après un traitement thermique, en piliers d'oxyde stable et rigide.

Le suivi par l'UV-vis des différentes solutions pontantes montre la formation des nouvelles espèces polymériques plus importantes que celles des monomériques.

La mesure du pH durant le vieillissement, montre une acidité liée à la libération des protons  $H^+$  lors de la condensation des espèces monomériques simples en espèces polymériques.

Pour caractériser les précurseurs solides préparés, il est fait appel à l'analyse chimique par fluorescence X, l'analyse des échantillons par diffraction des rayons X, l'analyse par physisorption d'azote à 77 K, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), et enfin l'analyse thermiques et thermogravimétriques).

L'analyse par FX, montre que la purification de l'argile brute conduit à la diminution du rapport Si/Al. Cela indique, l'élimination de quartz. La teneur en chrome augment avec les différents rapports.

L'analyse par DRX montre que l'introduction du chrome conduit à l'augmentation de la distance basale de 12 jusqu'à l'ordre de  $16\text{Å}$ . La présence d'Aluminium joue également un rôle positif, il améliore la distance basale de 16 jusqu'à presque  $18\text{Å}$ .

Les résultats, après l'imprégnation de chrome de la MMP-Al, montrent bien une diminution de la distance interlamellaire. Cet abaissement indique que le complexe de chrome, une fois inséré, occupe une partie de l'espace interfoliaire.

La surface spécifique de la montmorillonite sodique d'environ  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , augmente après son intercalation avec les polycations métalliques. Le pontage au chrome permet d'obtenir des matériaux de grande surface spécifique (trois fois plus élevée que pour la MMT- $\text{Na}^+$ ).

La présence d'aluminium et de chrome dans les piliers mixtes, avec des quantités moyennes à faibles, améliore sensiblement la surface spécifique ( $152 \text{ m}^2/\text{g}$ ), et donne une distribution des piliers plus homogène que le chrome seul.

La comparaison des pertes en poids de l'eau interlamellaire (par déshydroxylation) des différents catalyseurs obtenus, révèle un ordre de stabilité décroissant : **MMT-Na > MMP-Cr10 > MMP-Cr-Al-5 > MMP-Al10**

Les spectres IRTF montre que :

- ✱ L'argile brute contient des impuretés (quartz, ...) et n'est donc pas pure. Sa sodification et sa purification donnent une argile pure de très bonne qualité.
- ✱ Le pontage de l'argile purifiée par des espèces d'Al, Cr ou Al + Cr semble être réellement réalisé (déplacement de la bande Si-O de  $1034$  à environ  $1053 \text{ cm}^{-1}$ ).
- ✱ 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 paragraphe. Nous avons testé ces différents échantillons dans une réaction d'oxydation de l'hexanol-1, à température ambiante, sous atmosphère inerte, en utilisant  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme oxydant

Les résultats montrent que les nouveaux systèmes hétérogènes impliquant un support montmorillonite conduisent à des changements notables sur le plan réactivité. Notre étude souligne une nette différenciation entre la montmorillonite avec et sans pilier.

Les meilleures conversions (aux alentours de  $80 - 95\%$ ) ont été obtenus en présence de la MMT pontée au chrome -Al<sub>13</sub> mixte et au chrome seul respectivement.



## REACTIFS ET SOLVANTS

### ❁ Réactifs :

Les produits utilisés au cour de ce travail sont récapitulé dans le tableau suivant :

**Tableau (I) :** Les produits utilisés pour la synthèse avec leurs fiches technique

<u>Produits</u>	<u>Masse Molaire g/mol</u>	<u>Origine</u>
NaCl	58.5	Europe
Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	400 .15	Fluka
Al <sub>2</sub> ( NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 9 H <sub>2</sub> O	375.13	Fluka
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99	Allemagne
CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	266 .45	España
Acétylacétone CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	100.12	-
Ether de pétrole		SIGMA
Urée(NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> )	60.06	España
Hexanol-1	102	-

### ❁ Solvants

Les solvants utilisés pour réaliser ce travail sont cités dans le tableau suivant

**Tableau (II) :** Les solvants utilisés

<u>Solvants</u>	<u>origine</u>
L'eau distillée	-
Benzène	España
dichloromethane	Panreac
Toluène (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	Fluk