

LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

*Présenté pour l'obtention du diplôme de Master*

*En : Chimie*

*Option : Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

*Réalisé par : Mlle GHEDDAB lamia*

THEME

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX  
MESOPOREUX ALUMINOSILICATE A BASE DE FER ET CHROME  
APPLICATION : OXYDATION DE L'HEXANOL-1 PAR H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

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

Mr. A. BOULAHOUACHE	Chargé de cours	Président
Mme. N. SALHI	Maitre de conférences	Examineur
Mme. O. MOHAMMEDI	Professeur	Directrice de thèse

Blida 2011

MA-540-38-1

## Remerciement



Tout d'abord je rend grâce à **ALLAH** créateur de l'univers et mètre des destinées pour avoir permis à la mienne de suivre la bonne voie, celle de la foi et de savoir, et pour m'avoir guider et soutenu lors de l'élaboration de cette humble travail.

On dit souvent que le trajet est aussi important que la destination. Les cinq années de maîtrise m'ont permis de bien comprendre la signification de cette phrase toute simple. Ce parcours, en effet, ne s'est pas réalisé sans défis et sans soulever de nombreuses questions pour lesquelles les réponses nécessitent de longues heures de travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme. O. MOHAMMEDO pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, pour avoir toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tous les moyens qu'elle a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail. Je la remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a pu me fournir pendant toute la durée de cette mémoire. Je la remercie également pour la grande confiance qu'elle m'a toujours témoignée.

Avec son enthousiasme et son dynamisme, j'ai appris que la recherche est faite de plaisir, d'envie et de curiosité. De plus, je la remercie pour son investissement quotidien dans son travail. Vraiment merci pour une qualité d'encadrement si sérieuse et si consistante.

Mes remerciements vont à Mr A. BOULAHOUACHE, pour avoir accepté de juger ce travail et c'est un honneur pour moi que vous ayez présidé ce jury. un grand merci pour les conseils qu'il m'a prodigué à une étape clé de la thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme N. SALHO qui ma fait l'honneur d'examiné cette thèse.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à H. DOUBA, qui a co-encadré ma thèse, pour son intérêt constant pour mes travaux. Je la remercie pour toutes nos discussions, son



*aide et pour m'avoir guidée dans mes premiers pas au laboratoire et toujours conseillée  
judicieusement dans mon travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à tous les chercheurs du laboratoire Chimie-Physique  
Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida, pour  
leur soutien. Particulièrement à : Mr. L. BENATALLAH, Mr. J. SABOUR*

*A ceux qui m'ont le plus cher, MES PARENTS, pour qui je rends hommage  
pour tout le sacrifice qu'ils ont enduré pour me voir un jour triompher. Que ce travail vous  
porte ne serait-ce qu'un grain de satisfaction car, rien de ce que j'ai accompli durant ma vie  
n'aurait existé si vous n'étiez pas à mes côtés. Un grand merci à MES FRERES, MES  
SŒURS, et surtout MES TANTES et MES COUSINS et à toute ma famille.*

*Enfin, je tiens à remercier mes amis et en particulier SALHA et KELTHOUM,  
HADJRA. YASSEMINA. HOURJA. HAYET, NABILA ET DJJLAL qui  
m'ont tous soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail.*



## المُلخَص

في السنوات الأخيرة ، ولا اعتبارات اقتصادية وبيئية شدة اهتمام الباحثون باستخدام محفزات صلبة غير ملوثة في مجال البيتروكيمياء والكيمياء الدقيقة ، ومن بين هذه المواد الصلبة مواد ذات مسامات متوسطة التي انتشرت على نطاق واسع. يمكن هيكلة هذه المواد لتصبح محفزات . وفي هذا الإطار ينطلق بحثنا والمتمثل في إنتاج مواد اليمينوسيليكات ذات مسامات متوسطة. هذه المواد الصلبة تمت تغييرها بإدماج معادن انتقالية كالحديد والكروم بطريقة مباشرة أو عبر المسامات .

تتميز هذه المواد بخصائص تمت معابنتها بواسطة الأشعة السينية الأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري. ولقد أظهرت الدراسة بواسطة الأشعة السينية بنية جد منظمة لهذه المواد فقد حافظت هذه الأخيرة على البنية السداسية رغم ادماجها بمركبات بسيطة لمعدن الحديد والكروم سواء كان إدماجها مباشر أو عبر المسامات. وهذا يعني أن هذه المركبات البسيطة لا تسبب تغييرات بنيوية للمادة.

عكس ما لحظناه بالنسبة للمركبات المعقدة للكروم والحديد فلقد اثر إدماجها على البنية السداسية لهذه المواد.

تم اختبار هذه المحفزات في تفاعل أكسدة كحول هيكسانول-I بواسطة ماء الهيدروجين. عند درجة حرارة 30 درجة مئوية وتحت ضغط كامن. ولقد نتج عن هذه الأكسدة حمض هيكسانويك كمنتوج رئيسي لهذا التفاعل .



## ***Résumé :***

Ces dernières années, pour des considérations économiques et environnementales, les chercheurs se sont intéressés à utiliser des catalyseurs solides non polluants dans les domaines de la pétrochimie et la chimie fine, parmi ces solides les matériaux mésoporeux sont largement utilisés. Ils peuvent être fonctionnalisés pour créer des catalyseurs. Notre travail, s'inscrit dans ce cadre là. Il consiste à synthétiser des matériaux mésoporeux aluminosilicates, de type Al-MCM-41 via des tensions actifs cationiques. Ces solides mésoporeux sont modifiés par incorporation, à la synthèse directe ou par imprégnation, de métaux de transition Fer et Chrome. Ces matériaux mésoporeux sont caractérisés par FTIR, DRX et ATG-ATD. L'étude par DRX montre un meilleur état d'organisation dans ce type de matériaux. La structure hexagonale du matériau mésoporeux modifiée par des composés non chélate à base fer ou chrome, que ce soit par synthèse directe ou par imprégnation sèche, est conservée, ce qui assigne que l'incorporation de ces composés n'entraîne pas de modifications structurales du matériau Al-MCM-41 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier. Par contre l'introduction des complexes à base de fer et de chrome dans le support Al-MCM-41 affecte la structure hexagonale.

Nos catalyseurs sont testés dans la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 par  $H_2O_2$  à la température de  $30^\circ C$  sous une pression inerte. Sur tous nos catalyseurs, la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 conduit à la formation de l'acide hexanoïque comme produit majoritaire.

## **Mots clés :**

Matériaux hybrides organo-minéraux, MCM-41, silice mésostructurés, imprégnation sèche. Composite aluminosilicates, oxydation d'hexanol-1.

## *Abstract*

In recent years, for economic and environmental considerations, researchers are interested in using no-polluting solid catalysts in the fields of petrochemicals and fine chemicals, among the solid mesoporous materials are widely used. They can be functionalized to create catalysts. Our work within this framework it. It consists in synthesizing mesoporous aluminosilicate materials, like Al-MCM-41 via cationic tensions. These mesoporous solids are modified by incorporation in the direct synthesis or by impregnation of transition metals iron and chromium. These mesoporous materials are characterized by FTIR, XRD and TGA-DTA. XRD study showed a better state of organization presented in this type of material. The hexagonal structure of mesoporous material modified by compounds no chelate iron or chromium-based, either by direct synthesis or by impregnation dry, is preserved, which assigned the incorporation of these compounds do not cause structural changes of material Al-MCM-41 and maintains the mesoscopic structure of the latter. As against the introduction of a complex based on iron and chromium in the support Al-MCM-41 affects the hexagonal structure.

Our catalysts are tested in the oxidation reaction of hexanol-1 by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 30 ° C under a pressure inert. On all our catalysts, the oxidation reaction of hexanol-1 leads to the formation of hexanoic acid as the major product.

### Keywords:

Organ-mineral hybrid materials, MCM-41, mesostructured silica, dry impregnation. Composite aluminosilicates, oxidation of hexanol-1.



**TABLES DES MATIERES**

<i>Introduction générale</i> .....	1
<b>Chapitre I : Revue Bibliographique</b>	
I.1 Les matériaux mésoporeux .....	3
I.2 Historique .....	3
I.3 Classement.....	4
I.4 Mécanisme de formation .....	5
I.5 Différents types d'interaction .....	7
I-6 Paramètres affectant la synthèse.....	8
I-6-1 Milieu réactionnel.....	9
I-6-2 Calcination (Élimination de l'agent tensioactif).....	9
I.6.3 Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant.....	9
I.6.4 Effet du temps et de la température de cristallisation.....	10
I.7 La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux .....	10
I.7.1 Modification par imprégnation.....	12
I.7.2 Modification par synthèse directe.....	13
I.8 Description de l'acidité des matériaux mésoporeux.....	13
<i>Conclusion</i> .....	14

**Chapitre II : Synthèse et caractérisation du matériau mésoporeux silicate MCM-41 et aluminosilicate Al-MCM-4**

II.1- Introduction.....	15
II.2- Mise au point d'un protocole de synthèse pour la préparation de matériaux mésoporeux aluminosilicates en présence d'un surfactant cationique).....	16
II.2.1 Conditions opératoires.....	16
II.2.2 Synthèse du matériau MCM-41 purement silicique.....	17

II.2.3 Synthèse du matériau Al-MCM-41.....	19
II-3- Résultats de la caractérisation et discussions.....	21
II-3-1- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)....	21
II.3.2 Etude par diffraction des rayons X (DRX).....	24
II.3.2.1 Analyses DRX de MCM-41 purement silicique.....	24
II.3.2.2 Analyses DRX d'Al-MCM-41.....	25
II.3.3 Analyse thermique.....	27
II-3-1-1 ATG – ATD du matériau mésoporeux purement silicique MCM-41.....	27
II-4- Conclusion.....	28

***Chapitre III : Synthèse et caractérisation du matériau mésoporeux de type Fe/Al-MCM-41***

III-1 Introduction.....	29
III-2 Mise au point d'un protocole de synthèse pour la préparation de matériau mésoporeux aluminosilicate à base de fer.....	30
III.2.1 Synthèse de matériau mésoporeux à base de fer de type Fe/Al-MCM-41 par imprégnation sèche.....	30
III.2.1.1 Conditions opératoires.....	31
III.2.1.2 Mode opératoire.....	31
III.2.2 Synthèse du matériau mésoporeux à base de fer de type Fe/Al-MCM-41 par synthèse directe.....	32
III.2.2.1 Mode opératoire.....	32
III-3- Résultats de caractérisation et discussions.....	34
III.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 34	
III.3.1.1 Spectre IR du matériau Fe/Al-MCM-41 par synthèse directe.....	34
III.3.1.2 Spectre IR du matériau Fe/Al-MCM-41 par imprégnation sèche.....	36
III.3.1.3 Conclusion.....	37
III.3.2 Etude par diffraction des rayons X(DRX) .....	37
III.3.2.1 Analyses DRX de Fe/Al-MCM-41 par synthèse directe.....	37



III.3.2.2 Analyses DRX de Fe/Al-MCM-41 par imprégnation sèche.....	39
III-4- Conclusion.....	42

***Chapitre IV : Synthèse et caractérisation du matériau mésoporeux de type Cr/Al-MCM-41***

IV.1 Introduction.....	43
IV.2 Mise au point d'un protocole de synthèse pour la préparation de matériau mésoporeux aluminosilicate à base de chrome (synthèse directe) .....	45
IV.3 Résultats de caractérisation et discussions.....	47
IV.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	47
IV.3.2 Etude par diffraction des rayons X(DRX) .....	49
IV.3.2.1 Analyses DRX de Cr/Al-MCM-41 par synthèse directe.....	49
IV.3.3 Analyse thermique.....	51
IV.3.3.1 ATG – ATD du matériau mésoporeux Cr/Al-MCM-41.....	51
IV.4 Conclusion.....	52

***Chapitre III : Oxydation del'hexanol-1 par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur matériaux mésoporeux de type M/Al-MCM-41 (M : Cr, Fe)***

V.1 Introduction .....	53
V.2 Oxydation des alcools.....	53
V.3 Oxydation des alcools en présence de métaux supporte sur silice.....	54
V.4 Tests catalytiques.....	54
V.4.1 Conduite de la réaction.....	55
V.5 Résultats et discussion.....	55
V.5.1 Oxydation de l'héxanol-1 en présence d'Al-MCM-41 au fer .....	55
V.5.1 Oxydation de l'héxanol-1 en présence de Al-MCM-41 au chrome.....	56

<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	<b>58</b>
---	-----------

***Annexe***

## ***LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX***

- Figure I.1 :** Représentation des matériaux de la famille des M41S.....
- Figure I.2:** Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux avec les deux voies proposées par les chercheurs du groupe Mobil.....
- Figure I.3 :** Mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis et al.....
- Figure I.4 :** Modèle des interactions à l'interface tensioactif/silice proposé pour une synthèse en milieu basique et en milieu acide.....
- Figure I.5 :** présentation schématique des différentes espèces présentes au sein de solide à porosité contrôlée.....
- Figure II.1 :** l'illustration schématique de la structure du matériau mésoporeux aluminosilicate Al-MCM-41.....
- Figure II.2:** Représentation schématique des étapes de préparation d'un matériau mésoporeux de structure hexagonale de type Al-MCM-41.....
- Figure II.3:** schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicate MCM-41 purement silicique.....
- Figure II.4:** schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux aluminosilicates Al-MCM-41.....
- Figure II.5:** Spectre IR du matériau Si-MCM-41 purement silicique.....
- Figure II.6:** Spectre IR des matériaux mésoporeux aluminosilicates de différents rapports Si/Al.....
- Figure II.7:** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux MCM-41 (a) et MCM-41 (3jours) (b).....
- Figure II.8:** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux Al-MCM-41(05) (a), Al-MCM-41 (10) (b), Al-MCM-41(20) (c), Al-MCM-41(40) (d).....
- Figure II.9 :** Courbes ATG-ATD sous air de la MCM-41 purement silicique
- Figure III.1 :** Schéma général de synthèse du matériau mésoporeux de type Fe/Al-MCM-41 par imprégnation sèche.....
- Figure III.2 :** Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux de type Fe/Al-MCM-41 par synthèse directe.....
- Figure III-3 :** spectre IR des matériaux .....
- Figure III-4 :** Spectre IR des matériaux .....
- Les figures III-5 :** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux Al-MCM-41(20) (a) , Fe/Al-MCM-41 (nitrate de fer ) (b) , Fe/Al-MCM-41 (citrate d'ammonium de fer) (c).....



**Les figures III-6:** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux Al-MCM-41(20) (a) , Fe/Al-MCM-41 (nitrate de fer ) (b) , Fe/Al-MCM-41 (citrate d'ammonium de fer) (c).....

**Figure III.7 :** exemple de disparition du réseau mésoporeux hexagonale par destruction de parois siliciques.....

**Figure IV.1 :** Stabilisation des ions chrome via les groupes silanols.....

**Figure IV.2 :** Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux de type Cr/Al-MCM-41.....

**Figure IV.3:** spectre IR des matériaux.....

**Les figures IV.4 :** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux Al-MCM-41(20) (a), Cr/Al-MCM-41 (nitrate de chrome) (b), /Al-MCM-41 (acétylacétonate de chrome) (c).....

**Figure IV.5 :** ATG – ATD du matériau mésoporeux Cr/Al-MCM-41.....

**Figure V.1 :** chromatogramme de catalyseur Fe/Al-MCM-41.....

**Tableau I.1 :** Influence de la longueur de la chaîne alkyl sur les paramètres physico-chimiques.....

**Tableau II.1 :** les différentes bandes caractéristiques des matériaux mésoporeux de type MCM-41 et Al-MCM-41.....

**Tableau II. 2 :** Liste des paramètres  $d(100)$  et  $a$  en  $\text{Å}$  déterminés par DRX pour chacun des composées.....

**Tableau III.1 :** les différents bandes caractéristique des matériaux mésoporeux de type Fe-Al-MCM-41, (Si/Al=20, Si/Fe=16).....

**Tableau III.2** Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau Al-MCM-41, Fe/Al-MCM-41.....

**Tableau IV.1 :** Bandes d'absorption des matériaux Al-MCM-41calciné et Cr-Al-MCM-41 (Si/Cr=16, Si/Al=20).....

**Tableau IV.2** Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau Al-MCM-41, Cr-Al-MCM-41 (nitrate de chrome).....

**Tableau V.1 :** oxydation de l'hexanol-1 par des catalyseurs de type Fe-Al-MCM-41.....

**Tableau V.2 :** oxydation de l'hexanol-1 par des catalyseurs Cr/Al-MCM-41.....

# *Introduction générale*

---

***L'introduction générale:***

La catalyse cherche depuis longtemps à utiliser des nanomatériaux comme catalyseurs. La catalyse, en effet, est une réaction de surface et d'interface qui nécessite, non seulement une dispersion contrôlée des centres actifs, mais également une maîtrise de la structure, composition et taille de ces centres actifs afin d'obtenir les performances recherchées. L'amélioration de ces résultats nécessite aussi une stricte définition des matériaux, à l'échelle nanométrique.

Les nanostructures des nanomatériaux, obtenus par voie chimique, se divisent en deux grandes classes : les objets de taille nanométrique (molécules, clusters, agrégats, fils...) isolés ou organisés en réseaux, et les matériaux nano ou mésoporeux cristallisés, à charpente tridimensionnelle, constitués d'un réseau de tunnels ou de cages généralement construits par empreinte moléculaire.

Dans la seconde catégorie, la plus importante, regroupe les solides nano ou microporeux à charpente tridimensionnelle, avec des cavités de moins d'une dizaine de nanomètres. Les aluminosilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux (zéolithes) et les métallophosphates sont à l'origine de nombreux travaux sur le rôle des agents structurants (espèces organiques ou inorganiques) quant à la taille et la forme des pores. Ces études ont été étendues aux solides poreux à charpente hybride associant, par liaisons fortes, des espèces organiques et inorganiques qui peuvent également être synthétisé par empreinte moléculaire.

De plus, une possibilité particulièrement intéressante est offerte par les matériaux mésoporeux structurés, elle consiste à fonctionnaliser la surface interne de leurs pores par des molécules organiques afin de modifier le caractère de la matrice, ou bien de conférer au matériau de nouvelles propriétés. Plusieurs méthodes permettent d'atteindre ce résultat. La première consiste à introduire la molécule organique, après la formation du matériau mésoporeux. La seconde repose sur la co-condensation de précurseurs inorganiques et d'organosilanes. Cette dernière méthode présente l'avantage de contrôler le taux d'incorporation dans le matériau et d'assurer une répartition homogène dans le système final. Leurs propriétés chimiques et physiques intéressantes rendent ce matériau, à base de silice et alumine attractifs pour des applications recherchées.



Leur usage catalytique dans la réaction d'oxydation spécialement l'oxydation des alcools, s'avère prometteuse pour la catalyse.

La catalyse oxydative est un procédé très utilisé pour la transformation des composés organiques. La conversion des alcools, par ce procédé, est immuable dans la synthèse organique [1].

Dans les réactions d'oxydation, les catalyseurs homogènes posent un certain nombre de problèmes tels la séparation produits-catalyseur, le recyclage du catalyseur et la pollution de l'environnement par les rejets. Depuis peu, l'attention est portée, sur l'emploi de catalyseurs hétérogènes, à base de métaux de transition, fonctionnant sous des conditions modérées.

L'objet du présent travail concerne la synthèse de matériaux mésoporeux aluminosilicates, de type Al-MCM-41 par incorporation de métaux de transition Fer et Chrome en vue de leur utilisation en réaction d'oxydation en utilisant comme réaction modèle l'oxydation du hexanol-1.

Ce mémoire de master présente les résultats obtenus durant quelques mois de recherche. Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres, retraçant les différentes étapes et l'évolution de cette étude.

- Chapitre I : connaissances bibliographiques actuelles sur les matériaux mésoporeux, ainsi que leur formation et leur fonctionnalisation.
- Chapitres II, III, IV : présentent respectivement la préparation et la caractérisation des matériaux mésoporeux de type Al-MCM-41, Fe/Al-MCM41 et Cr-Al-MCM-41.
- Chapitre V: étude de la réaction d'oxydation du l'hexanol-1 en phase liquide sur les matériaux mésoporeux de type Me-Al-MCM-41 (Me= Fe, Cr).
- Conclusion.
- Annexes : différentes techniques de la caractérisation utilisée dans notre travail.

---

[1] RA-Sheldon, JK Kochi: "metal-catalysed oxydation of organic compound "academic press, new York. 3, 1984 page35.

# *Chapitre I*

---

## *Revue bibliographique*

### *1.1 Les matériaux mésoporeux :*

L'étude présentée dans ce manuscrit concerne la synthèse et la caractérisation de matériau aluminosilicate mésoporeux .il nous paraît donc nécessaire de situer ce travail par rapport à la vaste recherche actuelle sur les solides mésostructurés.

Nous allons donc commencer par un rappeler historique de la conception de ce type de matériaux, leur synthèse et les paramètres affectant la synthèse. Puis nous verrons en détail comment fonctionnaliser ces matériaux constituées de silice. Dans ce but, il est possible de préparer des solides purement inorganiques avant de nous attarder sur la fonctionnalisation organique de ces solides.

### *1.2 Historique :*

Au début des années 90 au Japon, Kuroda et son équipe ont développé des complexes d'intercalation argile-alkyl ammonium, qui ont été soumis à différents traitements hydrothermaux, puis calcinés. Le matériau final, dit FSM 16, se présente sous la forme d'une poudre très poreuse et avec une organisation des pores en nid d'abeille [1]. En parallèle de ces recherches, le groupe Mobil, en 1992, a développé toute une série de nouveaux matériaux mésoporeux, regroupés sous le nom générique de M41S [2]. Il est assez intéressant de constater que ces matériaux, japonais et américain, présentent de fortes ressemblances. Même si la paternité de cette découverte semble être remise en cause par ces travaux, il apparaît néanmoins que les nombreuses découvertes de Mobil ont donné un remarquable essor à cette branche de la chimie des matériaux [3,4,5 ].

---

[1] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials From a Layered Polysilicate. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 680, (1993).

[2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. Ordered Mesoporous Molecular Sieves synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. Nature. 359, 710, (1992).

[3] P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, D. J. Pine. Monolithic Mesoporous Silica Templated by Microemulsion Liquid Crystals. J. Am. Chem. Soc. 122, 994, (2000).

[4] C. S. Cundy, P. A. Cox. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites : History and Development from the Earliest Days to the Present Time. Chem. Rev. 103, 663, (2003).

[5] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant. Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. Advances in Colloid and Interface Science 103, 121, (2003).



De nombreux travaux ont ainsi porté sur la compréhension des mécanismes de formation des MCM-41 (Beck et al. 1992; Chen et al. 1993 [6]; Hoffmann et al. 2006 [7])

Mais également sur l'application des matériaux mésoporeux en catalyse (Taguchi et Schuth, 2005[8], Hoffmann et al, 2006). Les paramètres de contrôle de synthèse, les caractéristiques structurales des matériaux mésoporeux, ainsi que différentes modifications effectuées sur les matériaux mésostructurés sont résumés dans ce rapport.

### *I.3 Classement :*

En 1992, des chercheurs de la Mobil Oil Company ont utilisé des micelles de tensioactif comme agent structurant pour préparer des silices poreuses, en remplacement des composés organiques servant à la préparation des zéolithes [2], [9]. Les matériaux obtenus, en plus d'une distribution de la taille des pores homogène (comprise entre 2 et 10 nm selon l'agent structurant utilisé) supérieure à celles des zéolithes, sont caractérisés par un arrangement très bien défini des canaux. La taille des pores peut être reliée à la taille des micelles et l'agencement des canaux est analogue à la structure des cristaux liquides. Ces matériaux ont été préparés en milieu basique, en mettant en présence des espèces silicatées et aluminosilicatées anioniques avec un tensioactif comportant une tête polaire cationique de type ammonium quaternaire : le bromure de triméthylcetylammmonium (C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>). Pour différentes quantités d'espèces inorganiques introduites, trois types de structures appelées MCM (Mobil Crystalline Materials) ont été obtenues formant ainsi la famille des matériaux M41S. Dans les MCM-41 (a), les canaux sont arrangés selon une symétrie hexagonale (le groupe d'espace correspondant est p6mm). Dans les MCM-48 (b), ils sont organisés selon une symétrie cubique Ia3d et enfin les MCM-50 (c) présentent une structure lamellaire. Cet arrangement lamellaire est possible grâce à l'existence de piliers entre les différents feuillets de silice supportant la structure.

---

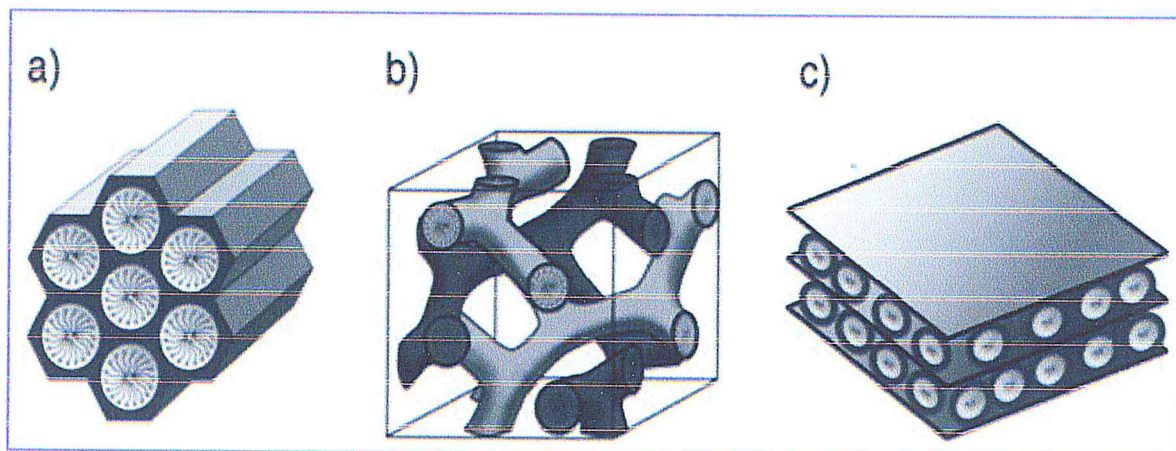
[6] Cong-Yan Chen, Hong-Xin Li, Mark E. Davis, "Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41", *Microporous Materials*, December (1993), Pages 17-26

[7] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45, 3216.

[8] A. Taguchi, F. Schüth Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Mater.* 77, 1-45 (2005)

[9] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*(1992), 114, 10834-10843.





**Figure I-1** : Représentation des matériaux de la famille des M41S.

En plus de leur structure organisée, ces matériaux présentent une surface spécifique élevée de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ainsi qu'un volume poreux important compris entre  $0,7$  et  $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Néanmoins, à la différence des zéolithes, les murs de silice composant le matériau sont amorphes.

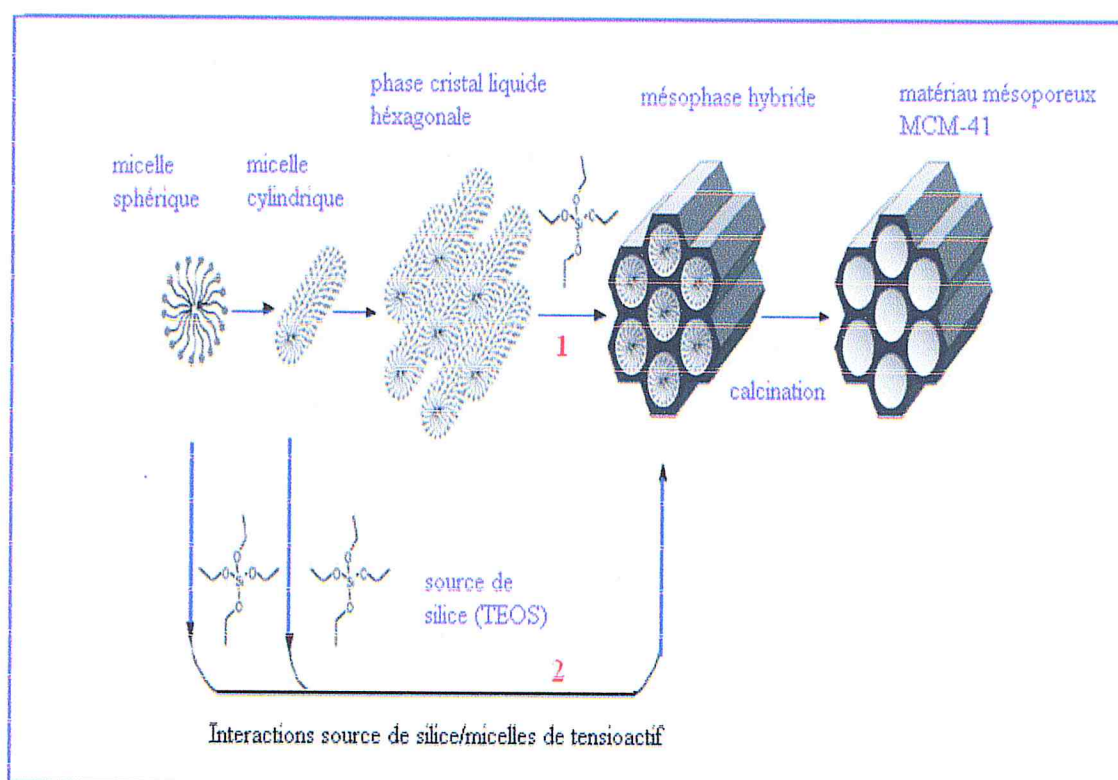
Notre choix s'est fixé sur les matériaux de type MCM-41 car ils présentent, d'une part des stabilités thermiques et hydrothermiques supérieures à celles de la MCM-50 mais comparables à la MCM-48, d'autre part sa structure hexagonale 2D est idéale pour pouvoir fournir des sites aisés d'accès. De plus, par rapport aux MCM-48, les MCM-41 ont été plus étudiés et leur synthèse est plus reproductible du fait d'un domaine de prédominance de la phase cristal liquide plus large.

#### ***I.4 Mécanisme de formation :***

Depuis la découverte des matériaux de la famille M41S, de nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension du **mécanisme de leur formation**. Deux propositions de mécanisme de synthèse ont été avancées [9]. Le premier fait référence à un mécanisme transcriptif appelé Liquid Crystal Templating (LCT) (Figure I.2 voie 1) pour lequel le précurseur silicaté se condense directement dans le milieu continu aqueux d'une phase cristal liquide formée par les molécules tensioactives. Le second mécanisme propose que l'ajout du précurseur de silice conduit, par interaction avec les agrégats formés par les tensioactifs, à la formation d'une phase organisée hybride organique/inorganique analogue aux phases cristal liquide (Figure I.2 voie 2).

Ce dernier mécanisme est donc fondé sur un auto-assemblage, entre les molécules tensioactives et les précurseurs inorganiques, qui conduisent à une organisation du

système. Il a été nommé Cooperative Templating Mechanism (CTM) ou Mécanisme Coopératif d'Auto assemblage.



**Figure I-2:** Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux avec les deux voies proposées par les chercheurs du groupe Mobil

Le premier mécanisme a été rapidement invalidé par des études ultérieures. En effet, Vartuli *et al* [10] ont démontré que la concentration en tensioactif, utilisée lors de la préparation des MCM-41, est inférieure à la concentration requise pour la formation d'une phase cristal liquide hexagonale.

Davis et collaborateurs [11] ont pour leur part mis en évidence par RMN  $^{14}\text{N}$  l'absence de phase cristal liquide de tensioactif pendant la synthèse des matériaux. Cette observation renforce l'idée que les micelles cylindriques de tensioactif se forment dans un premier temps, puis interagissent avec des oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelques couches de silicate autour des micelles (Figure I. 3). Sous l'effet de la température, les micelles se rapprochent et les silicates se condensent, aboutissant

[10] Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen, S. B.; Johnson, I. D.; Sheppard, E. W. *Chem, Mater.* 1994, 6, 2070-2077 .

[11] C. Y. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Materials*, 1995, 4, 1.



progressivement à une structure de cristal liquide, hexagonale par exemple. Les structures obtenues sont de ce fait plus stables pour des temps et des températures de synthèse élevés.

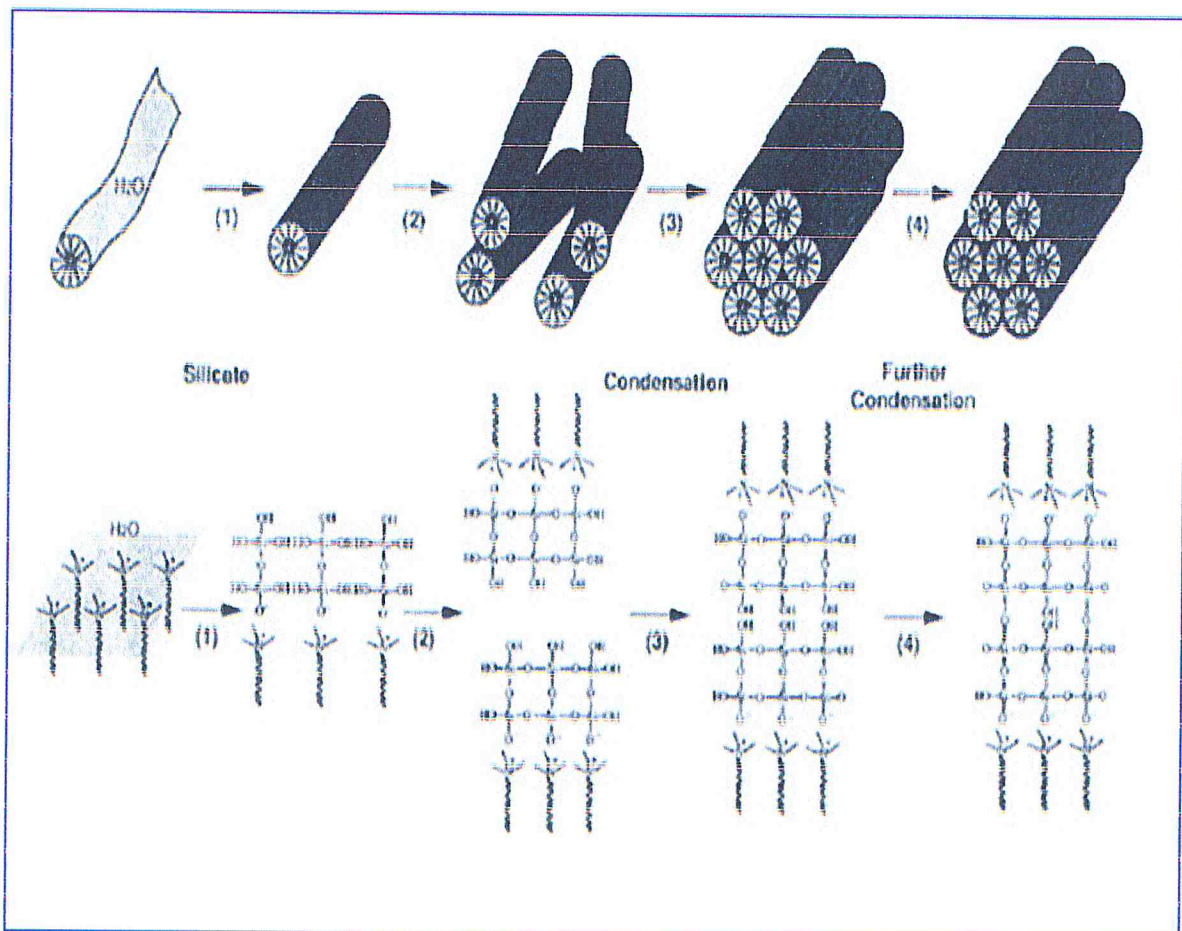


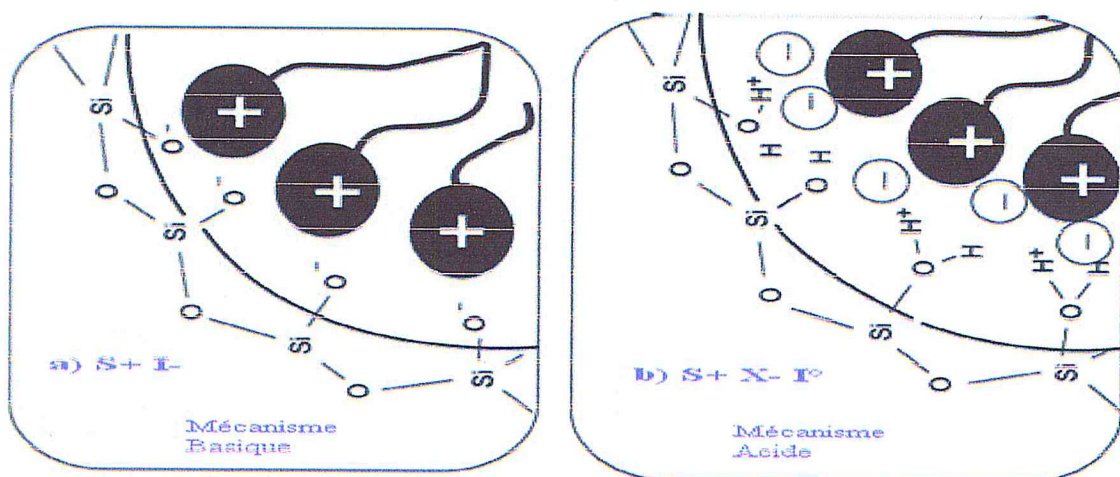
Figure I-3 : Mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis *et al* [11].

### I.5 Différents types d'interaction :

Dès la découverte, au début des années 1990, des matériaux mésostructurés à porosité ordonnée, des propositions pour modéliser les interactions à l'interface tensioactif/matrice silicique ont été avancées.

De façon assez surprenante pour ce type de synthèse, le tensioactif semble conduire au même type d'autoassemblage en solution, sans ou en présence du précurseur inorganique : les mésophases existantes en milieu aqueux sont identiques aux phases trouvées pour la série des matériaux de type MCM. Pourtant, si l'on considère le cas des matériaux MCM-41 la mésophase finale est (hexagonale ;  $p6mm$ ), les voies de synthèse diffèrent, et laissent penser que les interactions, de nature électrostatique entre le tensioactif et les oligomères siliciques générés en solution par hydrolyse–condensation du

précurseur ne sont pas les mêmes. En milieu basique, on considère une interaction directe  $S+I^-$  entre le tensioactif positivement chargé ( $S^+$ ) et la silice négativement chargée ( $I^-$ ). En milieu acide, l'interaction semble se faire par le biais du contre-ion ( $X^-$ ) provenant de l'acide employé et dont la présence a été démontrée par analyse élémentaire. L'interaction serait du type  $S^0X^-I^+$ , où la compensation de charge la plus importante se fait entre le contre-ion et le tensioactif, la charge de la charpente ne jouant qu'un rôle marginal [12]. Des modèles, qui n'ont pas vraiment été validés par des données expérimentales, ont été proposés pour refléter les différences d'interaction pour les deux modes de synthèse et sont représentés sur la figure I-4.



**Figure I-4 :** Modèle des interactions à l'interface tensioactif/silice proposé pour une synthèse en milieu basique et en milieu acide [13].

## ***1.6 Paramètres affectant la synthèse :***

Les propriétés, du matériau final, dépendent de plusieurs paramètres. La source de silice, la nature ainsi que la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif sont des facteurs liés aux réactifs de la synthèse. Le pH, la température du milieu et l'agitation sont des facteurs réactionnels qui influencent fortement les propriétés finales du matériau (diamètre de pore, surface spécifique, volume poreux ...)

### ***1.6.1 Milieu réactionnel :***

[12] V. Goletto, Synthèse et caractérisation d'organosilices mésostructures à porosité périodique, thèse LCMC, université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, (2002), p 183.

[13] Niki Baccile, Jocelyne Maquet, Florence Babonneau, Étude par des expériences HETCOR 1H-29Si des interfaces tensioactif/silice dans des matériaux mésostructurés à porosité ordonnée, C. R. Chimie 9 (2006) 478-484.



Le contrôle du pH est un paramètre important pour l'obtention de propriétés texturales et d'une stabilité intéressantes. Ainsi, en milieu basique, un contrôle de l'alcalinité (pH) du milieu permet de moduler l'épaisseur de la paroi. La solubilité de la silice utilisée est contrôlée. Un pH trop élevé occasionnerait une faible polycondensation, donc une mince épaisseur des parois et ainsi une structure fragile (Voegtlin et al. 1997) [14].

### ***1.6.2 Calcination (Élimination de l'agent tensioactif):***

L'agent tensioactif est généralement éliminé par calcination à des températures comprises entre 550 et 600°C ou par extraction après dissolution par un solvant (Beck et al, 1992) [9]. Le choix de la méthode d'élimination dépend principalement de la nature du tensioactif utilisé lors de la synthèse ainsi que du type d'application prévue pour le solide. Lorsque la partie organique est en faible interaction avec la partie inorganique, une élimination par extraction est préconisée. Cette étape de dissolution donne au matériau une stabilité avant le traitement thermique plus élevée. La calcination reste nécessaire pour l'élimination du tensioactif résiduel. Par cette méthode, une contraction moins importante des pores est observée. Selon Montes [15] la décomposition du tensioactif passe par trois stades :

1. 300-360°C correspond à la décomposition de l'amine primaire.
2. 390-400°C correspond à la décomposition de la chaîne alkyle.
3. 550-700°C correspond à l'élimination du tensioactif.

### ***1.6.3 Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant :***

La longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant influe fortement sur les paramètres physico-chimiques des matériaux mésoporeux tels que la MCM-41[16]. Le tableau I.1 résume tous les résultats

---

[14] C. Voegtlin, A. Matijasic, J. Patarin, C. Sauerland, Y. Grillet, L. Huve, *Microporous Materials* Volume 10, Issues 1-3, June (1997), Pages 137-147.

[15] Montes A., E.Cosenza, G.Giannetto, E.Urquieta, R.Ade Melo, N.S.Gnep, M.Guisnet, *Stud in Surf Sci and Catal* 117 (1998) 237.

[16] Kleitz F, W.Schmidt, F.Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 65 (2003) .



**Tableau I.1** : Influence de la longueur de la chaîne alkyl sur les paramètres physico-chimiques [16]

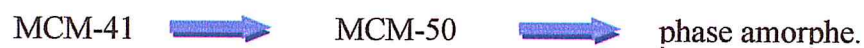
Matériaux	$a_0$	SBET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Pore</sub>	d(Å)
C <sub>14</sub> -MCM-41	3.82	1100	0.61	28.9
C <sub>16</sub> -MCM-41	4.16	1130	0.78	33.1
C <sub>18</sub> -MCM-41	4.80	995	0.79	38.3

$a_0$  : paramètre de la maille hexagonale,

$d$  : diamètre des pores

#### 1.6.4 Effet du temps et de la température de cristallisation :

Une étude cinétique a révélé, que pour un temps de cristallisation court et une température élevée, on obtient une structure régulière [17]. Une optimisation des conditions de synthèse des MCM-41 permet de dire que le temps et la température de synthèse favorisent la formation d'une phase MCM-41 ordonnée. Cependant, une longue durée de cristallisation, à température élevée, peut donner lieu à une transition de phase :



Ces résultats sont en accord, avec ceux de Cheng et *al* [18]. Récemment Gaydhankar et *al* [19] ont montré la possibilité de synthétiser des silices mésoporeuses à partir de solution à température ambiante par l'utilisation de silicate d'éthyle comme source de silice.

#### 1.7 La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux :

Selon les applications, il est parfois nécessaire de modifier la surface des matériaux mésoporeux. On introduit des molécules organiques ou inorganiques à leur surface. L'apport d'une nouvelle fonctionnalité à une matrice de silice mésoporeuse, peut fournir de nouvelles propriétés au matériau et ainsi élargir ses domaines d'application (catalyse [20], adsorption de cations métalliques [21], électronique [22]). Par ailleurs, cette

[17] Zhao. X.S., F. Audsley, G.Q. Lu, J. Phys. Chem. B102 (1998) 4143–4146.

[18] Cheng C.F., Park, D. H, Klinowski J., J.Chem Faraday Trans (1997).

[19] Gaydhankar .T.R, V. Samuel, R.K. Jha, R. Kumar, P.N. Joshi., Materials Research Bulletin 42(2007) 1473–1484

[20] D. Brunel, A. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, Catal. Today, (2002), 73, 139-152.

modification peut non seulement servir à apporter une nouvelle fonctionnalité, mais aussi à améliorer la tenue mécanique du matériau et sa stabilité chimique. En effet, la grande quantité de silanols présente à la surface et leur très grande accessibilité rendent les matériaux mésoporeux très sensibles aux contaminants extérieurs (eau, composés organiques, ...) [23].

Dans ce cas, nous allons voir comment les matériaux mésoporeux peuvent être fonctionnalisés pour créer des catalyseurs. Plusieurs voies sont décrites. L'une des ces voies concerne les méthodes produisant des matériaux inorganiques contenant des groupements organique. Elle même divisées en méthodes donnant des matériaux composites et matériaux hybrides. Nous distinguons en effet ces deux catégories, selon que les liens entre les parties organiques et inorganiques sont de nature strictement covalente hybride ou non composite [24]. Les interactions pour ces derniers peuvent donc être des liaisons hydrogène, (Van der Waals), des interactions  $\pi$  ou encore électrostatiques. Les solides, dont l'agent structurant se trouve encore à l'intérieur des pores, sont un exemple typique de composite.

Pour créer des catalyseurs composites, les matériaux peuvent par exemple être constitués de complexes qui sont inclus dans les pores (imprégnation). Quant aux matériaux strictement hybrides, nous les distinguerons, selon leur méthode de synthèse de (Co-condensation ou synthèse directe) [25].

La figure suivante schématisée les différentes espèces présentes au sein de solide à porosité contrôlée.

---

[21] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, P. Hesemann, J. Moreau, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, (2004), 10, 2312-1213.

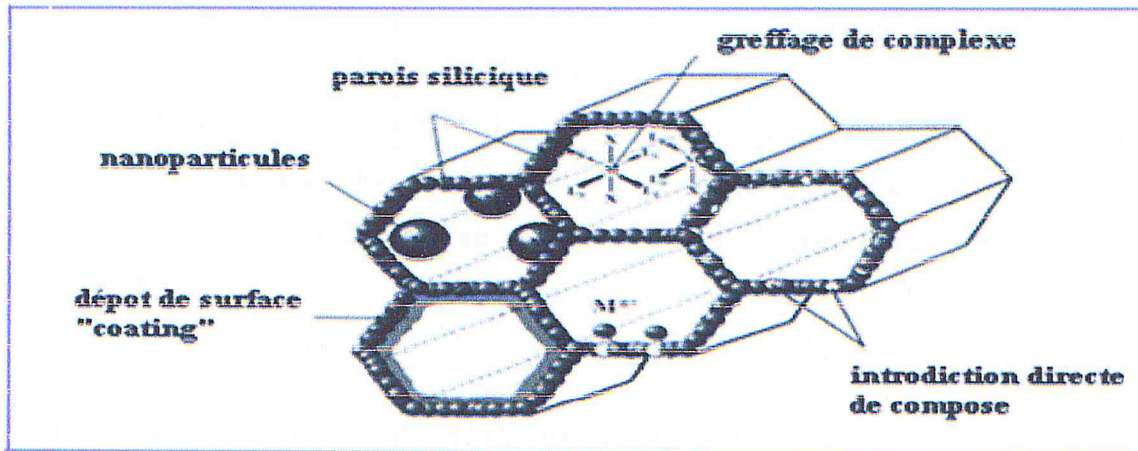
[22] H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. Lopez, C. Brinker, *Nature*, (2000), 405, 56-60.

[23] M. Matheron, Thèse de l'Ecole Polytechnique, (2005).

[24] U.Schubert, N.Husing, *synthesis of inorganic materials*, 2<sup>nd</sup>, rev. and updated ed., Wiley-VCH, Weinheim, (2005).

[25] A.Taguchi, F.Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* (2005),77.1





**Figure I-5 :** présentation schématique des différentes espèces présentes au sein de solide à porosité contrôlée

### ***1.7.1 Modification par imprégnation :***

L'opération la plus importante, dans la préparation de catalyseurs supportés, est l'imprégnation. Elle repose sur des interactions faibles entre le modifiant et la matrice silicate. Elle implique soit l'interaction électrostatique, soit l'inclusion du modifiant dans les pores du solide.

Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- ❖ Imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant,
- ❖ Séchage du solide imprégné,
- ❖ Calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin, en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre.

Il faut, dans la mesure du possible, éviter :

- ❖ les précurseurs qui se décomposent à température élevée (risque du frittage du métal),
- ❖ les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorure, sulfate par exemple),
- ❖ les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation sèche et l'imprégnation humide.

### ***I.9 Conclusion :***

Ce chapitre rassemble diverses données bibliographiques pour situer le sujet de recherche. En effet, après une description succincte des matériaux mésoporeux MCM-41 ainsi que leurs caractéristiques, une étude sur les modes de fonctionnalisation des silices est décrite.

Les matériaux mésoporeux siliciques organisés présentent des surfaces spécifiques élevées, un volume poreux important, une structure ordonnée composée de pores larges et uniformes. Toutefois, leurs applications restent limitées à l'adsorption de métaux lourds et de molécules aromatiques et à la catalyse mais plutôt en tant que **support**. C'est la raison pour laquelle les chercheurs ont travaillé sur la synthèse de matériaux mésostructurés avec des groupements fonctionnels actifs, soit par synthèse directe, soit par une fonctionnalisation post-synthèse (greffage, imprégnation, dépôt, ...). L'introduction de telles fonctions est possible puisque les matériaux mésoporeux organisés présentent une surface spécifique et un diamètre de pores élevé.



## *Chapitre II*

---

*Synthèse et caractérisation des  
matériaux mésoporeux silicate MCM-  
41 et aluminosilicate Al-MCM-4*

### II.1 Introduction :

Les matériaux mésoporeux aluminosilicates ouvrent de grandes perspectives dans le domaine de la catalyse, ils sont support pour la dispersion d'autres espèces catalytiques actives. Cependant, leur stabilité thermique ainsi que leur résistance à des environnements aqueux sont variables.

Le matériau mésoporeux purement silicique tel le matériau MCM-41, présente une charpente électriquement neutre et donc pas de sites acides de Bronsted. Beaucoup d'efforts ont été consacrés pour introduire des atomes métalliques trivalents dans les murs du matériau MCM-41. L'introduction de ces atomes métalliques trivalents (Al) au sien du réseau silicaté en position tétraédrique crée des charges négatives, compensées par des cations ou des protons pour former des sites acides de Bronsted [1] (figure II.1) cela permet la préparation de matériaux à différentes acidités. Ces matériaux ont des propriétés catalytiques et adsorbants différentes [2], [3]. Il faut, cependant, remarquer que l'intérêt principal a été centré exclusivement sur le matériau Al-MCM-41 et Si-MCM-41. En terme de mécanisme, seulement l'inclusion de l'Al qui a été examiné en détail [4], il a été montré que sa présence affecte la capacité d'interaction des oligomères (alumino) silicates avec l'agent structurant CTAB (le bromure de céthyl-triméthylammonium) et cause l'apparition de matériaux avec une plus faible organisation que celle des matériaux purement silicique.

Il existe plusieurs méthodes de préparation, menant à des matériaux mésoporeux aluminosilicates [5]. La principale voie de préparation est la synthèse directe. Le réseau aluminosilicate est obtenu par polycondensation simultanée des sources de silicium et d'aluminium en présence d'un surfactant cationique.

---

[1] S P. Naik, V. Bui, T. Ryu, J. D. Miller, W. Zmierzak , Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst , *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 183–190

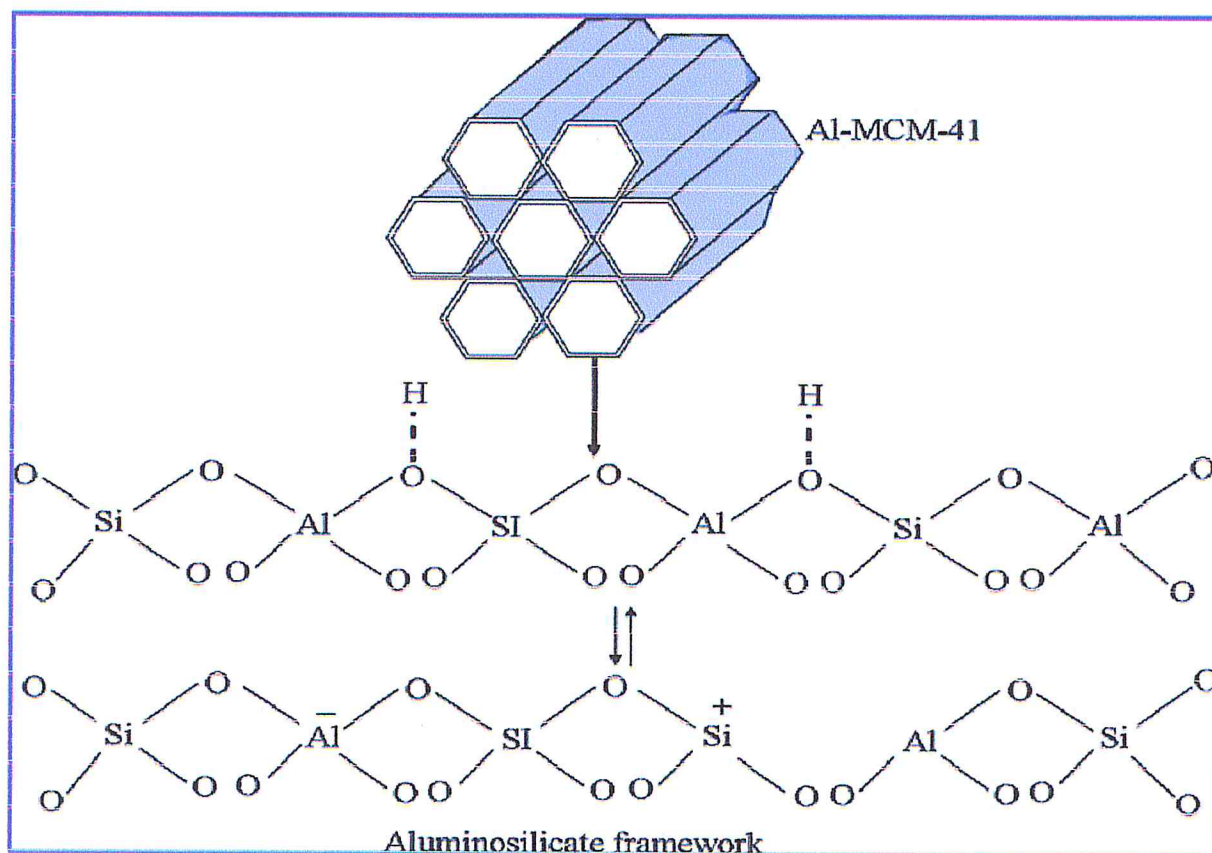
[2] V. Umamaheshwari, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Catal.* 210, 367 (2002).

[3] M. Hellner Nilsen , E. Antonakou , A. Bouzga , A. Lappas , K. Mathisen , M. Stocker *Microporous and Mesoporous Materials* 105 (2007) 189–203.

[4] H.O. Pastore, M.M. Rippel, M. Munsignatti, D. Bittencourt, *Micro. Meso.. Mater.*, 32, 211 (1999).

[5] Alexandre Léonard (2005) ; ` Des matériaux mésoporeux silicatés CMI-n aux matériaux macro-mésoporeux hiérarchisés` thèse de doctorat.





*Figure II.1* : l'illustration schématique de la structure du matériau mésoporeux aluminosilicate Al-MCM-41.

## ***II.2 Mise au point d'un protocole de synthèse pour la préparation de matériaux mésoporeux aluminosilicates en présence d'un surfactant cationique :***

### ***II.2.1 Conditions opératoires :***

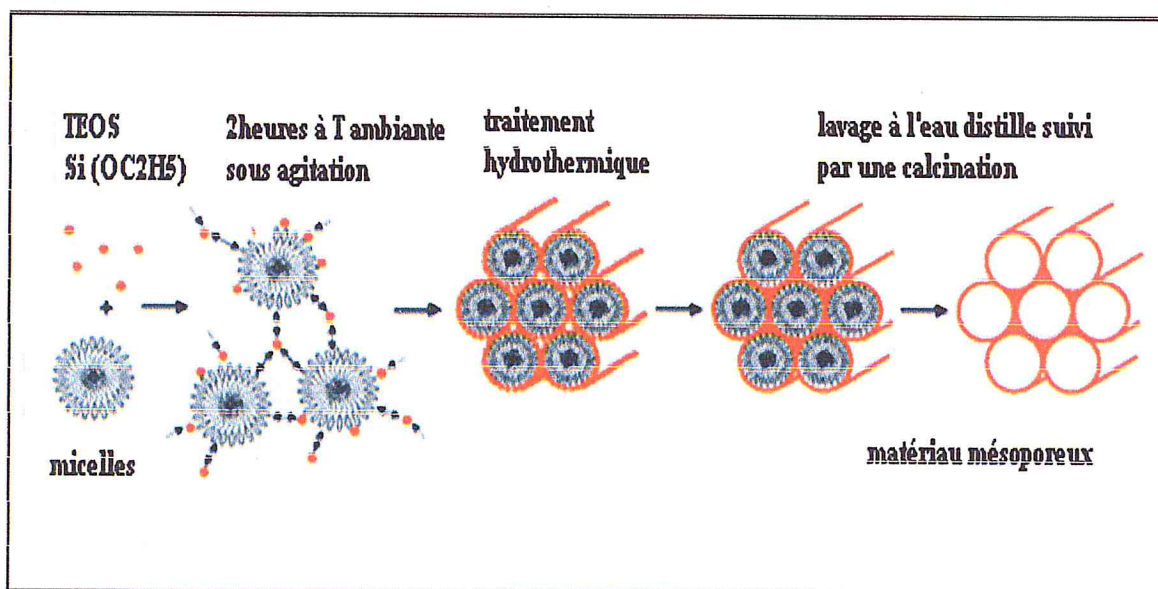
Au niveau expérimental, il s'agit surtout de déterminer le bon agent surfactant et la bonne méthode de préparation, dans les bonnes conditions pour arriver au résultat souhaité.

Tous les catalyseurs supportés à base de l'aluminium, notés Al-MCM-41, ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires. Les différences entre les essais résident dans la teneur en aluminium, Si/Al= 05, 10, 20 ,40.

### II.2.2 Synthèse du matériau MCM-41 purement silicique :

#### Mode opératoire :

Une méthode très élégante a été proposée par le groupe (Bagshaw et Brucea, 2008) [6]. C'est une synthèse hydrothermique directe de Si-MCM-41. Les étapes de préparation d'un matériau mésoporeux de structure hexagonale de type Al-MCM-41 sont schématisées sur la figure II.2.



**Figure II.2:** Représentation schématique des étapes de préparation d'un matériau mésoporeux de structure hexagonale de type Al-MCM-41.

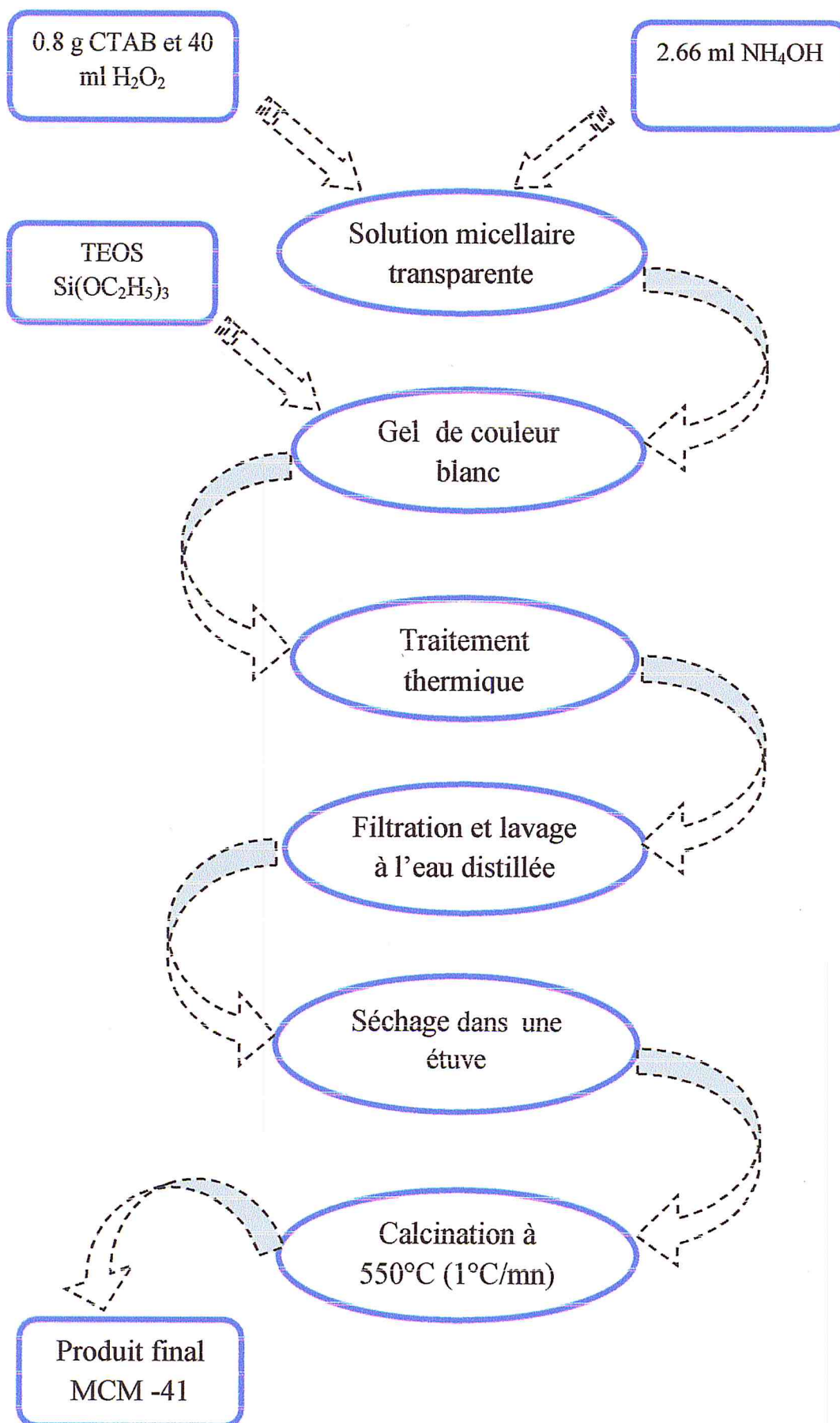
Une solution micellaire est préparée en mettant en solution un surfactant, CTAB (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Br<sup>-</sup>) dans un volume d'eau distillée sous agitation, jusqu'à dissolution totale du tension actif, on ajoute l'ammoniaque après homogénéisation. La source de silice, (tétraéthoxysilane, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), TEOS) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est homogénéisé pendant 2 heures à température ambiante. Le gel est ensuite versé dans une gaine en Téflon et subit un traitement thermique en étuve pendant 24 heures à 100 °C.

Après refroidissement, le gel, est transféré dans un Buchner pour filtration et lavage à l'eau distillée. La poudre récupérée est séchée, à une température d'environ 40°C puis broyée avant la calcination, comme dernière étape de préparation. Cette calcination est réalisée dans un four à 550°C avec une montée de 1°C/mn sous un flux d'air.

Le protocole de cette synthèse est schématisé par la figure II.3.

[6] Bagshaw, S.A., Brucea, I.J.. Rapid calcination of high quality mesostructured MCM-41 MSU-X, and SBA-15 silicate materials: a step towards continuous processing? *Microp. Mesop. Mater.* 109 (1-3), 199-209, (2008).





**Figure II.3:** schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicate MCM-41 purement silicique.

### II.2.3 Synthèse du matériau Al-MCM-41:

#### *Mode opératoire :*

Tous les matériaux mésoporeux Al-MCM-41 avec les rapports Si/Al= 05, 10, 20,40, sont obtenus par voie directe, mettant en œuvre en général un tensioactif ionique, le CTAB (communément utilisé pour la préparation de matériau MCM-41).

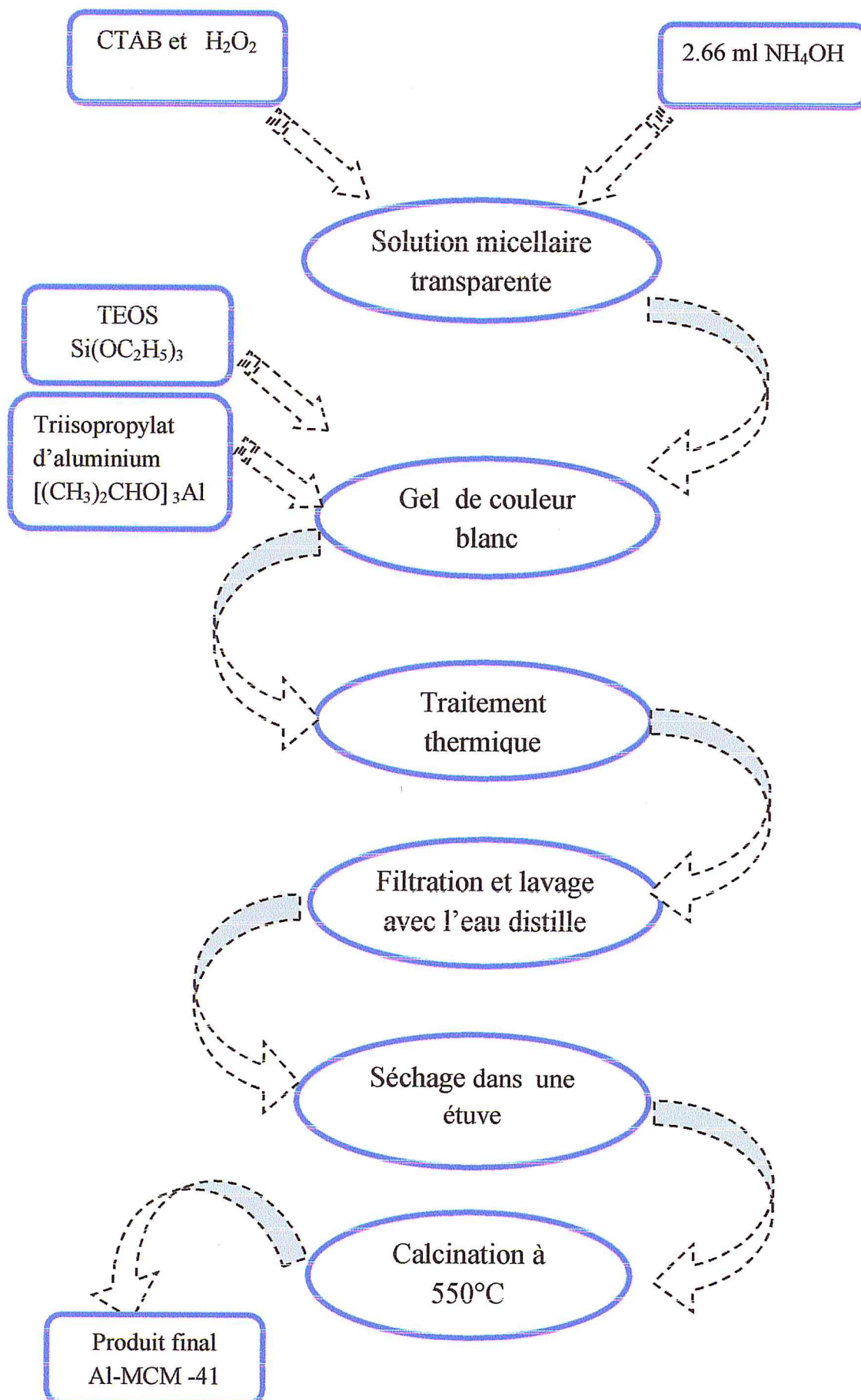
La synthèse est réalisée à partir d'une solution micellaire de tensioactif CTAB ( $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3 Br^-$ ; Aldrich) dans l'eau. La solution est laissée sous agitation le temps nécessaire pour la dissolution du tensioactif suivie par l'ajout d'hydroxyde d'ammonium de manière progressive, pour ajuster le pH (pH= 11). Ensuite, le tétraéthoxysilane (TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$ ) est ajouté au mélange précédant sous agitation et de suite après, le Triisopropoxide d'aluminium  $[(CH_3)_2CHO]_3 Al$  est additionner, dans le but d'obtenir respectivement les rapports Si/Al égales à 05, 10, 20 et 40. Le mélange obtenu est laissé sous agitation, pendant deux heures à température ambiante. Ensuite le gel est placé dans la gaine en téflon d'un autoclave afin de procéder à un traitement hydrothermique, à une température fixée et pendant un temps donné (généralement 24 heures à 100°C). Après ce traitement le gel est transféré dans un Buchner pour filtration et lavage. La poudre récupérée est séchée à une température d'environ 40°C .Le solide obtenu est en suite calciné à 550°C (1°C/mn) sous air pour élimine le tensioactif [7].

Le protocole de cette synthèse est schématisé par la figure II.4

---

[7] Hadi Nur, Helda Hamid, Salasiah Endud, Halimaton Hamdan, Zainab Ramli. Iron-porphyrin encapsulated in poly(methacrylic acid) and mesoporous Al-MCM-41 as catalysts in the oxidation of benzene to phenol. *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 337–342





**Figure II.4:** schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux aluminosilicates Al-MCM-41.

### II.3 Résultats de la caractérisation et discussions :

Cette partie nommée résultats et discussions présente, d'une part, les résultats expérimentaux obtenus à partir de la caractérisation des matériaux MCM-41 et Al-MCM-41 des différents rapports Si/Al, et d'autre part, les interprétations et discussions portant sur ces résultats. Les échantillons, obtenus à l'issue des différents essais, ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X sur poudre (XRD) et analyse thermique.

#### II.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La caractérisation des bandes de vibrations Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres sont enregistrés entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre modèle de type spectrophotomètre IR-FT JASCO-4100 munit du logiciel « Win First ».

Les spectres IR du matériau MCM-41 calciné et des matériaux Al-MCM-41 de rapports Si/Al = 05, 10, 20 et 40 sont représentés dans (les figures II.5 et II.6).

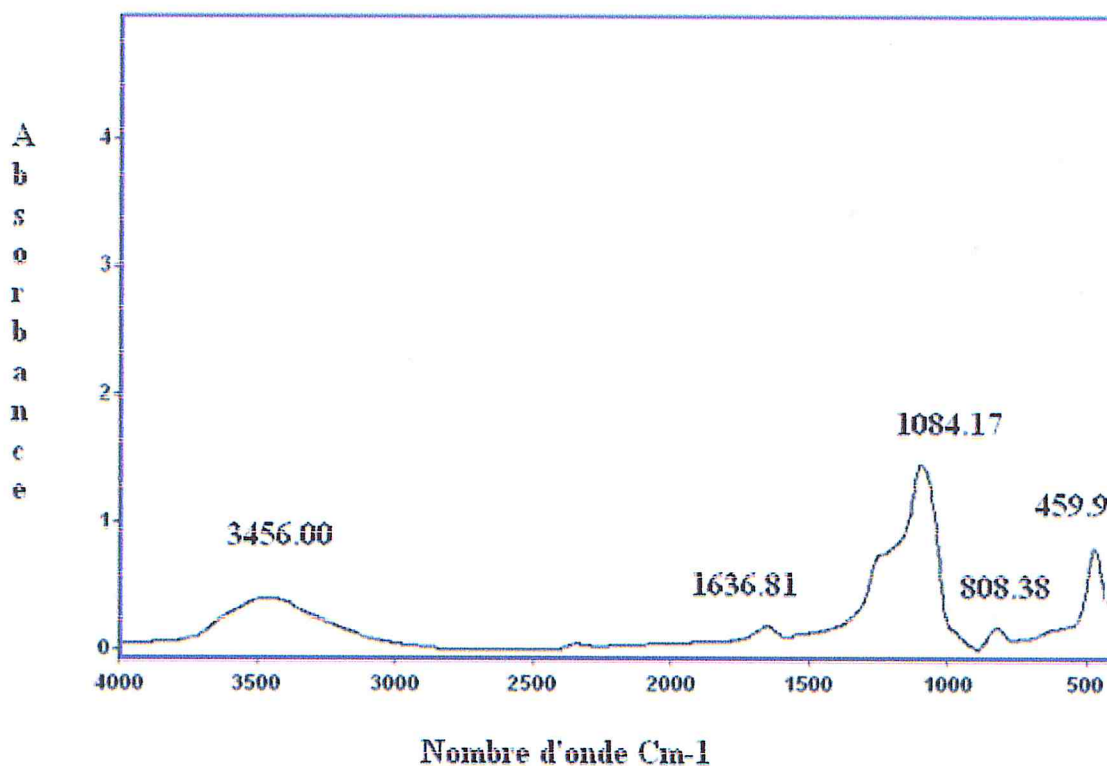
Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : les différentes bandes caractéristiques des matériaux mésoporeux de type MCM-41 et Al-MCM-41.

Echantillon	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	MCM-41	Al-MCM-41			
Si/Al	-	05	10	20	40
Bande de déformation Si-O-Si des tétraèdres $\text{SiO}_4$	459.90	453.59	456.93	471.68	499.29
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	808.38	800.65	795.49	812.82	801.92
Bande de vibration d'asymétrique Si-O-Si	1084.17	1068.45	1080.34	1083.80	1081.65
Bande de déformation $\text{H}_2\text{O}$ hors du plan	1636.81	1637.05	1635.42	1635.14	1635.74
Vibration de valence OH silanols de surface	3453.00	3445.72	3444.24	3436.36	3449.9



Les bandes caractéristiques de la silice sont observées typiquement en dessous de  $1800\text{ cm}^{-1}$  figure II.5. La bande large et intense, à un maximum de  $1084.00\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement, est caractéristique de l'élongation vibrationnelle asymétrique des ponts siloxane (T-OT) (T=Si ou Al) [1]. L'absorption, moins intense à  $808.38\text{ cm}^{-1}$ , est associée à l'élongation vibrationnelle symétrique Si-O-Si des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . La bande d'adsorption, dans la région  $1636.81\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à la vibration de déformation  $\text{H}_2\text{O}$  hors du plan. Une autre bande d'adsorption observée vers  $459.9\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformations des Si-O-Si [8]. Vers  $3453.00\text{ cm}^{-1}$ , il existe une bande large assignée aux vibrations de valences des groupements hydroxyle de la surface (OH), due à la condensation incomplète des silanols [9].



*Figure II.5:* Spectre IR du matériau Si-MCM-41 purement silicique.

[8] GuangJian Wang , Yuran Wang , Yiwu Liu , Zhengwang Liu , YaJie Guo , Guangqing Liu , Zhengxing Yang , MingXia Xu , Lei Wang , Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin , Applied Clay Science 44 (2009) 185–188

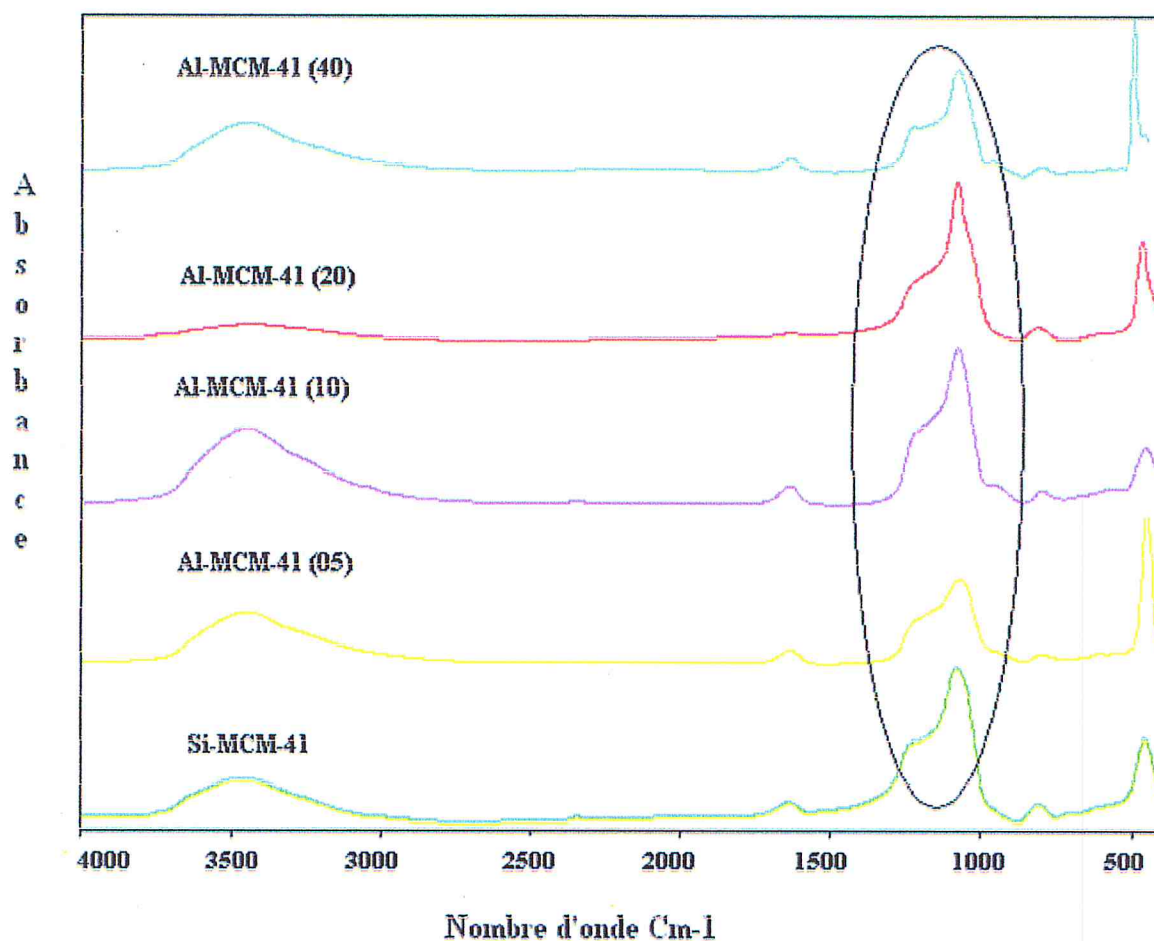
[9] Na Wang, Na Gao , Sen Jiang , Qinghong Fang , Erfan Chen . “Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallization performances of polypropylene“, Composites: Part B xxx (2011) xxx–xxx

Les spectres IR du matériau Al-MCM-41, avec différents rapports molaires de Si/Al, sont représentés dans la figure II.6.

Le déplacement des bandes caractéristiques du matériau aluminosilicate mésoporeux est habituellement provoqué lors de la substitution du silicium Si par des aluminiums Al (ions principaux à incorporer à la charpente).

La bande attribuée à la vibration asymétrique de Si–O–Si a décalé à un nombre d'onde plus faible lorsque nous avons introduit l'aluminium.

On observe, également, un déplacement de la bande caractéristique à la vibration asymétrique de Si–O–Al vers les plus hautes fréquences lorsque le rapport molaire Si/Al augment. Cependant au rapport molaire 40, cette bande se déplace vers les basses fréquences.



*Figure II.6:* Spectre IR des matériaux mésoporeux aluminosilicates de différents rapports Si/Al

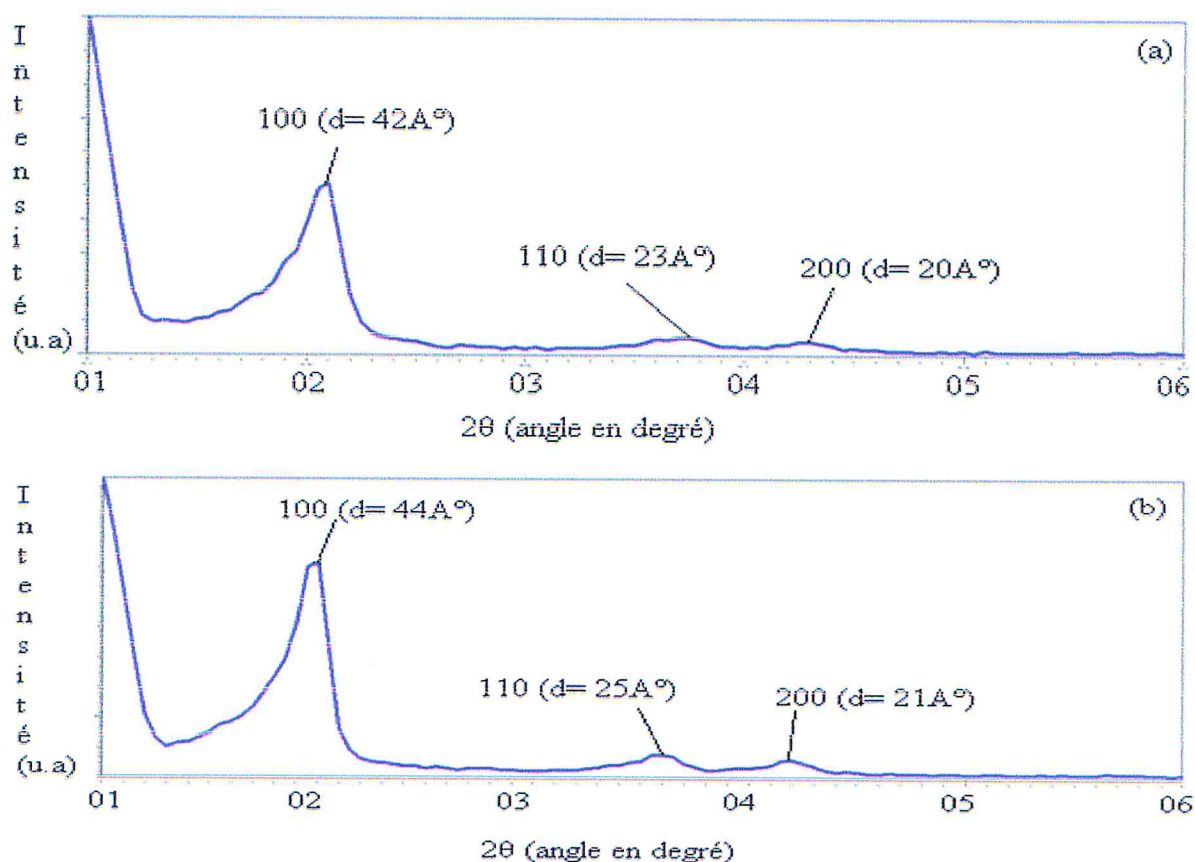


### II.3.2 Etude par diffraction des rayons X (DRX :)

Dans cette étude nous aurons affaire uniquement à des matériaux de structure hexagonale (type MCM-41 et Al-MCM-41). Les spectres de diffraction de rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre « BRUKER axS D8 ADVANCE », muni d'un logiciel « X Powder », doté d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de Nickel, utilisant une raie  $K\alpha$  cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

#### II.3.2.1 Analyses DRX de MCM-41 purement silicique :

Les diffractogrammes X aux bas angles ( $2\theta = 01-06^\circ$ ), des échantillons MCM-41 (1 jour) (a) et MCM-41 (3 jours) (b), sont représentés par les figures II.7 (intensité réfléchie (unité arbitraire) en fonction de  $2\theta$  (angle en degré)).



**Figure II.7:** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux MCM-41 (a) et MCM-41 (3 jours) (b).

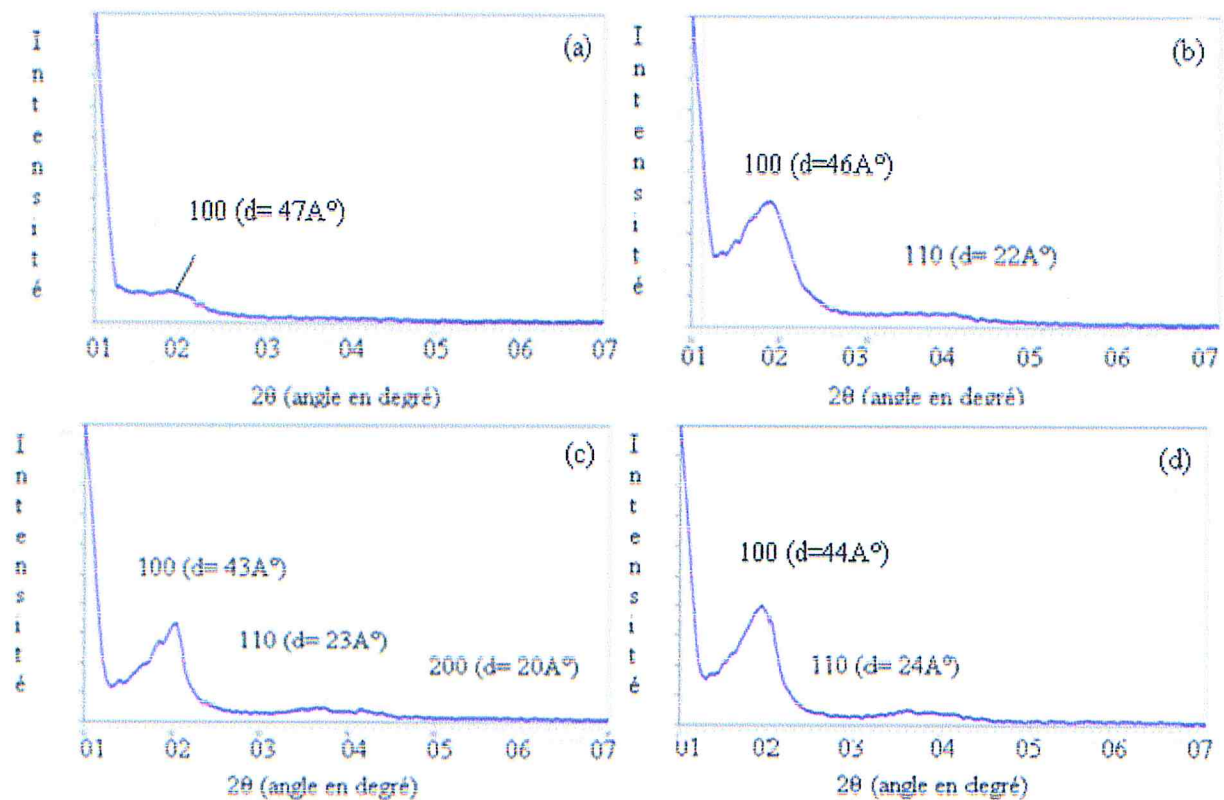
- (a) MCM-41 (1 jour): Le matériau MCM-41 subit un traitement hydrothermique en autoclave pendant 1 jour à  $100^\circ\text{C}$ .
- (b) MCM-41 (3 jours): Le matériau MCM-41 subit un traitement hydrothermique en autoclave pendant 3 jours à  $100^\circ\text{C}$ .

Sur les deux graphiques on observe les réflexions des plans (100), (110), (200). La position de ces pics les uns par rapport aux autres suggèrent une organisation hexagonale de ces matériaux [10] [11]. Pour le composé MCM-41 la distance  $d(100)$  vaut  $42 \text{ \AA}$  soit un paramètre de maille  $a$  de  $48 \text{ \AA}$ . Pour le composé MCM-41 (3 jours),  $d(100)$  vaut  $44 \text{ \AA}$  soit  $a$  est de  $51 \text{ \AA}$ .

Les réflexions des plans (110) et (200) sont bien plus intenses pour l'échantillon MCM-41 (3 jours), que pour MCM-41, ce qui peut refléter une meilleure organisation pour MCM-41 (3 jours), ou bien l'échantillon MCM-41 est constitué de cristallites plus petites.

### II.3.2.2 Analyses DRX d'Al-MCM-41:

Les diffractogrammes X aux bas angles ( $2\theta = 0-7^\circ$ ) des échantillons Al-MCM-41 de rapport Si/Al respectivement égal 05, 10, 20 et 40 sont représentés dans la figure II.8 :



**Figure II.8:** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux Al-MCM-41(05) (a), Al-MCM-41 (10) (b), Al-MCM-41(20) (c), Al-MCM-41(40) (d).

[10] R. Maheswari, K. Shanthi, T. Sivakumar, S. Narayanan, Appl. Catal.A: Gen. 245 (2003) 221.

[11] Feng Kanga, Qiuying Wangb, Shouhe Xianga. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolinas aluminum source. Materials Letters 59 (2005) 1426–1429



D'après les diffractogrammes DRX (figure II.7 et II.8), l'introduction de l'aluminium dans la charpente MCM-41 affecte l'organisation du matériau. En effet, l'intensité des pics caractéristiques de la MCM-41 sont amoindrie en présence de l'aluminium [12], [13]. De plus, on observe que ces pics caractéristiques sont d'autant plus faible que la quantité d'aluminium introduite augmente [14].

Le tableau II.2 réunit l'ensemble des données de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons mésoporeux aluminosilicates synthétisés.

Pour les matériaux Al-MCM-41, un déplacement du pic principal  $d_{100}$  vers les petits angles donc vers la distance interréticulaire plus élevée donnant un paramètre de maille plus élevée. Ceci s'explique par le fait que les ions Al ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si. Car la liaison Al-O est plus longue que la liaison Si-O [15].

On observe, également que l'augmentation de la valeur de paramètre de maille  $a$  est proportionnelle à l'augmentation de teneurs en aluminiums des matériaux Al-MCM-41

**Tableau II. 2 :** Liste des paramètres  $d$  (100) et  $a$  en Å déterminés par DRX pour chacun des composés

Noms	MCM-41	Al-MCM-41 (05)	Al-MCM-41 (10)	Al-MCM-41 (20)	Al-MCM-41 (40)
$d(100)$ (Å°)	42	47	46	43	44
$a$ (Å°)	48	54	53	50	51

La diffraction des rayons X permet donc l'obtention du paramètre de maille  $a$ .

[12] Sajo P. Naik, Vy Bui, Taegong Ryu, Jan D. Miller, Wlodzimierz Zmierczak Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 183–190.

[13] M. Selvaraj, A. Pandurangan, K.S. Seshadri, P.K. Sinha, K.B. Lal, Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al, *Applied Catalysis A: General* 242 (2003) 347–364.

[14] Kwang-Cheon Park, Dae-Jae Yim, Son-Ki Ihm. Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts:

effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in naphthalene hydrogenation. *Catalysis Today* 74 (2002) 281–290.

[15] K. Chaudhari, T. K. Das, A. J. Chandwadkar, and S. Sivasanker, Mesoporous Aluminosilicate of the MCM-41 Type: Its Catalytic Activity in n-Hexane Isomerization, *Journal of Catalysis* 186, 81–90 (1999).

### II.3.3 Analyse thermique :

#### II.3.3.1 ATG – ATD du matériau mésoporeux purement silicique MCM-41 :

Les courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la MCM-41 purement silicique ont été réalisées de 20 à 700°C avec une vitesse de montée en température est de 5°C/min sous air. Elles sont présentées sur la figure II.9.

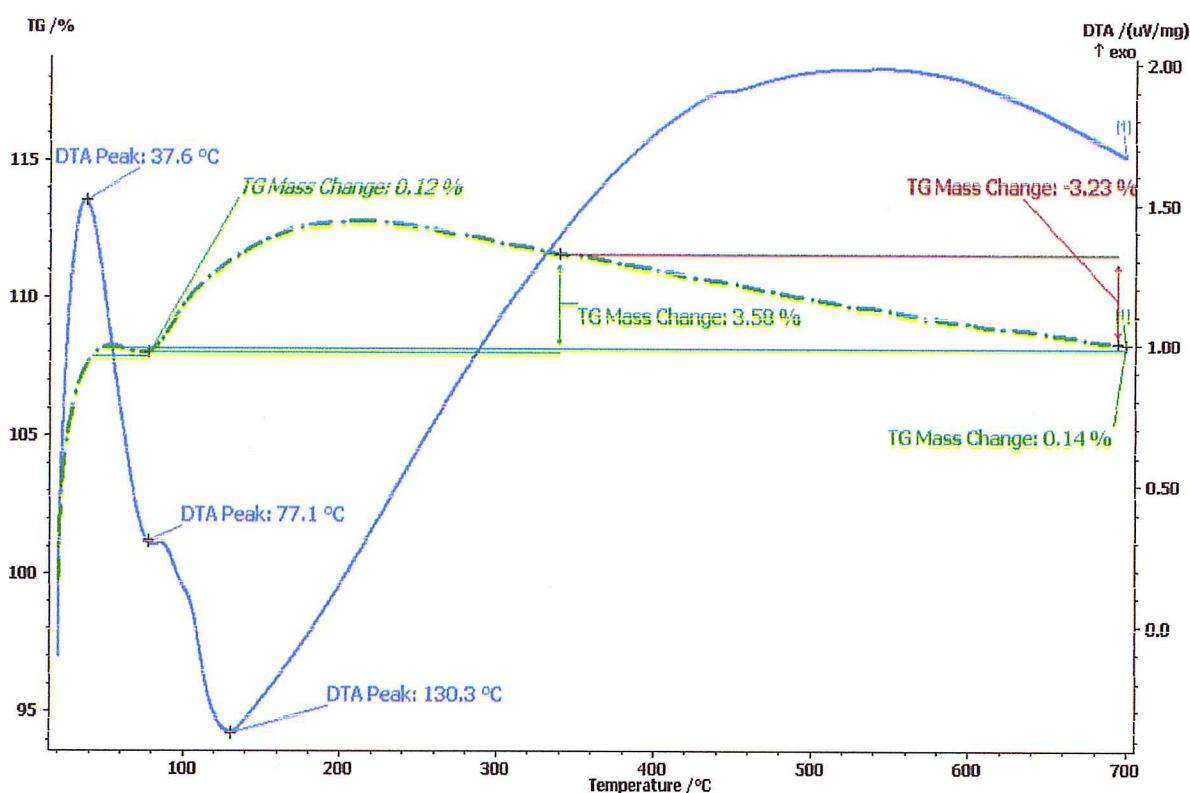


Figure II.9 : Courbes ATG-ATD sous air de la MCM-41 purement silicique.

On observe une perte de masse totale de 3,84 % entre 20 et 700°C. Elle peut être séparée en trois étapes, une partie endothermique entre 20 et 100°C, avec un pic endothermique vers 77,1°C, accompagnée d'une perte de masse d'environ 0,12%, attribuée à l'élimination de molécules d'eau présente dans la structure.

Une deuxième perte de masse d'environ 3,23 %, corrélé avec un pic endothermique très bien défini vers 130,3°C dans la région 100 à 380°C, est attribuée à la décomposition du structurant organique présent dans la porosité des mésopores.



Puis une partie exothermique entre 350 et 700°C correspondant à une perte de masse d'environ 0,14%, est contribue au phénomène de condensation des silanols.

Donc on peut constater que lorsque le matériau étudié contient uniquement des molécules de tensioactif et la matrice inorganique bien sûr, ces constituants présentent des domaines de température de dégradation relativement distincts :

- de 0 à 110°C : évaporation des solvants.
- de 110 à 400°C : dégradation thermique du tensioactif.
- de 400 à 650°C : condensation des silanols .

On peut ajouter que pour une élimination totale du structurant organique, les échantillons MCM-41 purement silicique, doivent être calcinés sous air entre 550 à 600°C.

#### ***II.4 Conclusions :***

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que pour le type de matrices choisies, et les conditions opératoires retenues sont révélées satisfaisantes. Nous obtenons des supports homogènes, avec une structure hexagonale moyennement organisée, donc nous allons les tester en catalyse.

# *Chapitre III*

---

## *Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux de type Fe/Al-MCM-41*



### III.1 Introduction :

L'incorporation du Fer trivalent dans les tamis moléculaires, tels les silicates et les Aluminosilicates, a suscité beaucoup d'intérêt, en faveur des catalyseurs hétérogènes redox. L'incorporation du fer dans les matériaux microporeux [1] et mésoporeux [2] a été reportée dans la littérature.

Un grand intérêt est également porté aux matériaux mésoporeux échangés au fer en raison de leurs propriétés redox [3] et dans les réactions d'oxydation [4], [5].

Le matériau Fe-MCM-41 a été hydro-thermiquement synthétisé pour la première fois en 1995 par Yuan et al [6]. En 1997, un matériau mésoporeux silicique, contenant du fer, a été synthétisé à température ambiante par He et al [7]. Les premiers auteurs n'ont fait aucun commentaire sur les mécanismes, les seconds ont lié la faible stabilité thermique au mécanisme de formation sans aucun commentaire supplémentaire. Les années suivantes, quelques groupes [8] ont rapporté la synthèse et la caractérisation des matériaux Fe-MCM-41 et Fe-Al-MCM-41. Il faut cependant remarquer qu'aucun commentaire n'a été fait sur les mécanismes ou sur l'influence de la présence du fer sur les processus réactionnels.

En 2005, P. Decyk et al [9] ont synthétisé le matériau mésoporeux Fe-MCM-41. Ils ont montré que la qualité de la mésophase obtenue ainsi que sa nature dépendent fortement de trois facteurs : le type et le degré de polymérisation des anions silicates, la présence des ions de fer (III) et l'intensité d'interaction des CTA<sup>+</sup> (cetyltriméthylammonium) avec les autres anions inorganiques présents dans le mélange réactionnel.

---

[1] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola and G. Vlaic, *J. Catal.*, 158, 486 (1996).

[2] Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang and H. X. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 673 (1995)

[3] N. He, S. Bao, Q. Xu, *Appl. Catal.*, 169, 29 (1998).

[4] A. Wingen, N. Anastasievie, A. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Catal.*, 99, 1018 (1995).

[5] Suranjana Chaliha, Krishna G. Bhattacharyya. Fe(III)-, Co(II)- and Ni(II)-impregnated MCM41 for wet oxidativedestruction of 2,4-dichlorophenol in water Catalysis Today 141 (2009) 225–233

[6] Z.Y. Yuan, S.H. Lui, T.H. Chen, J.Z. Wang, H.X. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 973 (1995).

[7] N.-Y. He, S.-L. Bao, Q.-H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, 85 (1997)

[8] S.K. Badamali, P. Selvam, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 113, 749 (1998).

[9] Piotr Decyk, Maciej Trejda, Maria Ziolk, Iron containing mesoporous solids: preparation, characterisation, and surface properties , *C. R. Chimie* 8 (2005) 635–654

Différentes méthodes de préparation de Fe-MCM-41 synthèse directe [10], [11] ou Post synthèse ont été décrites. Selon la méthode de préparation utilisée, la présence des ions métalliques isolés et/ou d'oxydes métalliques fortement dispersés a été mise en évidence par l'utilisation de diverses techniques (XRD, XANES/EXAFS, TEM, FTIR). Ces nano particules d'oxyde de fer montrent un comportement optique et magnétique intéressant [12].

Cheng wua et al ont synthétisée une série des catalyseurs mésoporeux à base de fer Fe-MCM-41. Ces catalyseurs sont excellents dans l'oxydation directe du phénol par  $H_2O_2$ , à température ambiante [13].

### ***III.2 Mise au point d'un protocole de synthèse pour la préparation de matériau mésoporeux aluminosilicate à base de fer :***

#### ***III.2.1 Synthèse de matériau mésoporeux à base de fer de type Fe/Al-MCM-41 par imprégnation sèche :***

Les aluminosilicates mésoporeuses sont sélectionnées, comme support, pour l'imprégnation des différents sels précurseurs de Fe (III) [14]. L'imprégnation des supports préformés est une méthode permettant facilement des préparations à grande échelle.

De nombreux travaux ont été réalisés sur les techniques d'imprégnation de précurseurs métalliques tels les complexes d'ions de métaux de transition avec l'EDTA ou le citrate [15]. Il a été montré que l'imprégnation par de tels chélates pouvait conduire à une forte dispersion de l'oxyde métallique sur le support. Plus particulièrement, dans le cas du dépôt de fer sur silice, l'utilisation de citrate d'ammonium de fer a conduit à une distribution homogène des particules d'oxyde de fer en interaction avec le support.

---

[10] M. Stockenhuber, R.W. Joyner, J.M. Dixon, M.J. Hudson, G. Grubert, *Micropor, Mesopor. Mater.*, 44-45, 367 (2001).

[11] Charmot, A., thèse de doctorat, université de Poitiers, (2006).

[12] L. Zhang, G.C. Papaefthymiou, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem.B.*, 105, 7414 (2001).

[13] Cheng Wua, Yan Konga', Fei Gaob, Yong Wub', Yinong Lua, juin Wang a', Lin Dongb *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 163–170.

[14] Selective green synthesis of diphenylmethane using Fe/Al-MCM-41 M.Esther Leena Preethi, Ridling Margaret Waller, T. Sivakumar.

[15] L. Boot, A.J. van Dillen, J. W. Geus, F.R. van Buren, et J.E. Bongaarts, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Preparation of Catalysts)* G. Poncelet G. Martens, B. Delmon, P.Jacobs et P. Grange 91 (1995) 159.



Pour imprégner notre support Al/MCM-41(20), nous avons choisi deux précurseurs contenant des ions Fe(III), l'un de type chélate de citrate d'ammonium-fer et l'autre non chélate le nitrate de fer.

### III.2.1.1 Conditions opératoires :

Le catalyseur aluminosilicate à base de fer est noté Fe/ Al-MCM-41. La quantité de fer introduite a été calculée pour un rapport molaire final Si/Fe = 16.

### III.2.1.2 Mode opératoire :

Le support calciné, est de volume poreux connu, Connaissant le volume d'imprégnation et le nombre de moles de fer à introduire (donc à concentration connue), une solution du précurseur de fer est préparée en conséquence.

Le support activé est placé dans un mortier. Le volume de la solution aqueuse de fer est alors rapidement prélevé, déposé par petites gouttes sur le support activé, puis broyé durant 20 minutes. Ce broyage permet une migration homogène du solvant dans la porosité du support.

La poudre est ensuite séchée à l'étuve, pendant 2 heures à 80°C puis 12 heures à 100 ou 120°C. La calcination est la dernière étape, à 450°C sous flux d'air, avec une montée de température de 1°C/min.

Les étapes de synthèse du matériau mésoporeux de type Fe/Al-MCM-41 par imprégnation sèche sont schématisées dans la figure suivante

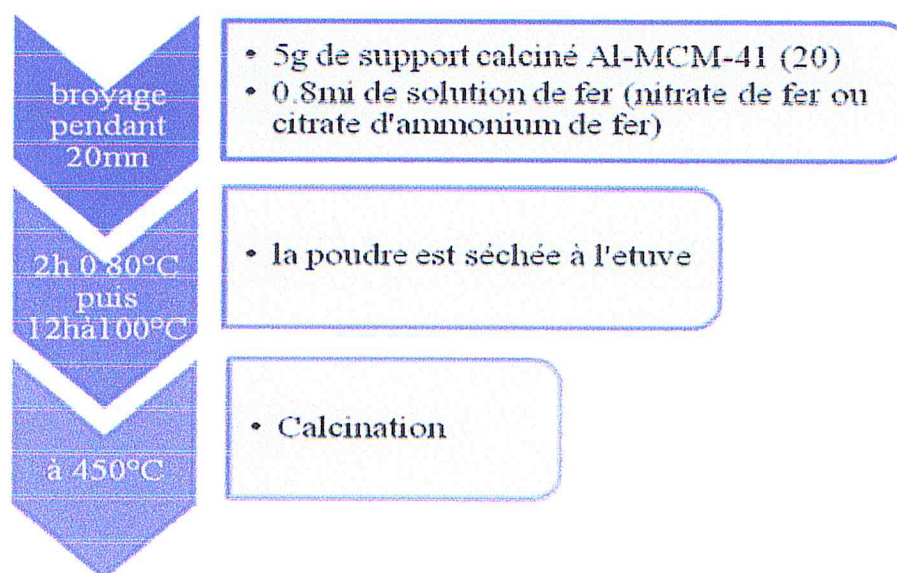


Figure III.1 : Schéma général de synthèse du matériau mésoporeux de type Fe/Al-MCM-41 par imprégnation sèche

### ***III.2.2 Synthèse du matériau mésoporeux à base de fer de type Fe/Al-MCM-41 par synthèse directe :***

De nombreux travaux décrivent la préparation de silice et d'aluminosilicates mésoporeux contenant du fer par synthèse directe [16]. Ces silices concernent essentiellement les phases MCM-41, MCM-48. Les ions  $Fe^{3+}$ , incorporés lors de la synthèse, sont situés dans la structure de la silice. La calcination peut provoquer l'extraction partielle des ions fer en position de substitut isomorphe et génère ainsi du fer extra-réseaux éventuellement sujet à la lixiviation au cours de certaines applications catalytiques. Parmi toutes les préparations, par voie directe, de silice et d'aluminosilicate mésoporeux contenant du fer, nous avons choisi de présenter 1 seul exemple.

#### ***III.2.2.1 Mode opératoire :***

La source de silicium, l'aluminium et le surfactant utilisés sont les mêmes que dans le cas de la synthèse de l'aluminosilicate mésoporeux Al-MCM-41 (chapitre II).

La solution micellaire est préparée en mettant en solution un surfactant, CTAB dans un volume d'eau sous agitation jusqu'à dissolution totale du tensioactif, ensuite 0.45g de nitrate de fer ou citrate d'ammonium de fer en solution sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30min.

La quantité d'hydroxyde d'ammonium (2.66 ml) est ajoutée, laissée sous agitation 15 à 20 min, avant l'addition de 3.3 ml de TEOS et de 0.15g de Triisopropoxide d'aluminium. Le pH est ajusté entre 10 et 13.

On laisse le mélange, sous agitation, pendant 2h. Après, il est placé en autoclave à 100°C pendant trois jours. Par la suite on le filtre, le lave à l'eau et le sèche à 40°C.

Le surfactant est éliminé par calcination à 450 °C. Cette température de calcination a été choisie inférieure à la température usuelle de calcination des précurseurs de type Al-MCM-41 (550°C), afin d'éviter l'extraction du fer de la charpente (de coordination tétraédrique) qui, à trop haute température, peut passer à une coordination octaédrique et sortir de la structure (d'après les travaux de Alves et al [17] et He et al [18] pour la phase Fe-MCM-41). La figure III.2 résume les différentes étapes de préparation de Fe/Al-MCM-41 par synthèse directe.

---

[16] J.W.Kriesel, M.S.Sander, T.D.Tilley *chem. Mater*, 13(2001)355

[17] M. Alves, H. O. Pastore, *Microporous and Mesoporous Materials* 47, (2001), 397-406.

[18] N. He, C. Yang, Q. Day, J. Wang, C. Yuan, Z. Lu, *Journal of Thermal Analysis and Cal.*, 61 (2000) 827.



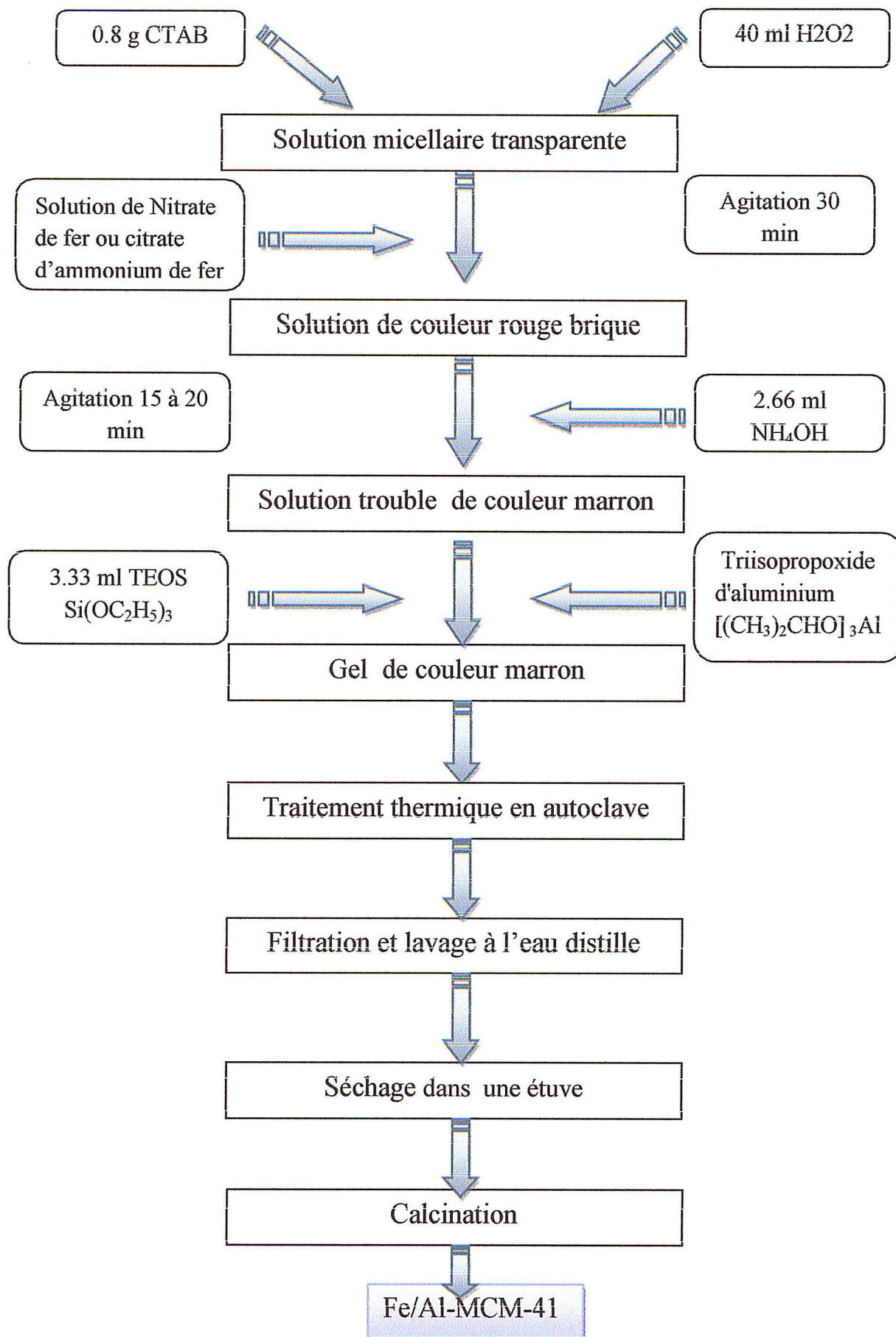


Figure III.2 : Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux de type Fe/Al-MCM-41 par synthèse directe.

### III.3 Résultats de caractérisation et discussions :

Nous étudierons et commenterons dans cette partie les principales informations fournies par les différentes techniques de caractérisations de nos catalyseurs au fer supporté sur les matériaux aluminosilicates.

#### III.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La caractérisation des bandes de vibrations Si-O, Al-O, Fe-O du réseau aluminosilicique a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres ont été enregistrés entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre modèle, de type spectrophotomètre IR-FT JASCO-4100 muni du logiciel « Win First ».

##### III.3.1.1 Spectre IR du matériau Fe-Al-MCM-41 par synthèse directe :

Les spectres IR du matériau Al-MCM-41 et ceux des matériaux Fe-Al-MCM-41 de rapports Si/Fe=16, sont représentés sur la Figure III.3. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau ci-dessous.

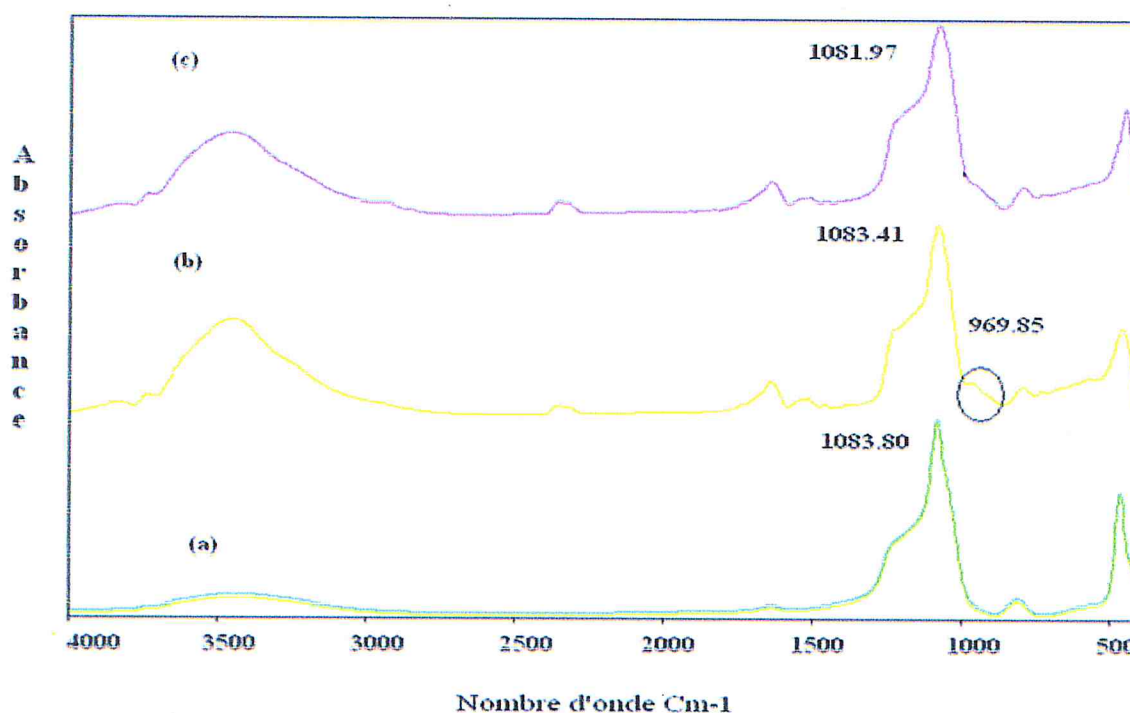
**Tableau III.1 :** les différents bandes caractéristique des matériaux mésoporeux de type Fe-Al-MCM-41, (Si/Al=20, Si/Fe=16).

Echantillon	$\nu$ (cm-1)		
	Al-MCM-41	Fe-Al-MCM- 41	
Si/Al	20	20	
Si/Fe	-	16	
Source de fer	-	Nitrate de fer	Citrate d'ammonium de fer
Bande de déformation Si-O-Si des tétraèdres $\text{SiO}_4$	471.68	465.52	459.00
Bande de vibration de valence symétrique Si-OSi	812.82	798.66	799.6
Bande de déformation Fe-O	-	969.85	-
Bande de vibration d'asymétrique T-O-T (T= Si, Al)	1083.80	1083.41	1081.97
Bande de déformation $\text{H}_2\text{O}$ hors du plan	1635.14	1634.49	1643.20
Vibration de valence O-H silanols	3436.36	3449.88	3453.88



Les mêmes bandes de vibration sont trouvées dans le matériau Al-MCM-41 et les matériaux Fe-Al-MCM-41. On ne peut cependant pas conclure d'après ces résultats si le fer est incorporé dans le réseau ou s'il est extra-réseau. La liaison Fe-O (0.197nm) étant plus longue que la liaison Si-O (0.16nm), l'échange de Si par Fe doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Al [19] vers des nombres d'ondes plus faibles [20], Ce déplacement indique que le fer a été incorporé à la structure de la MCM-41 et des liaisons Fe-O-Si ont été formés [21], [22], [23].

La bande autour de  $969\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation M-O (M=Fe) [24].



**Figure III-3** : spectre IR des matériaux

- (a) Al-MCM-41 calciné
- (b) Fe-Al-MCM-41 nitrate de fer
- (c) Fe-Al-MCM-41 citrate d'ammonium de fer

[19] A.S. Araujo, M. Jaroniec, *Thermochim. Acta.* 345 (2000) 173–177.

[20] H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin and R. Fricke, *Micro.Mater.*, 9, 13(1997).

[21] A. Hagen, K. Schueler, F. Roessner, *Micropor. Mesopor. Mater.* 51 (2002) 23–33.

[22] Y. Kong, X. Guo, F. Zhang, S. Jiang, J. Wang, Y. Lu, Q. Yan, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3099–3101.

[23] S. Jiang, Y. Kong, J. Wang, X. Ren, Q. Yan, *J. Porous Mater.* 13 (2006) 341–346.

[24] Suranjana Chaliha, Krishna G. Bhattacharyya. Fe(III)-, Co(II)- and Ni(II)-impregnated MCM41 for wet oxidative destruction of 2,4-dichlorophenol in water, *Catalysis Today* 141 (2009) 225–233.

### III.3.1.2 Spectre IR du matériau Fe-Al-MCM-41 par imprégnation sèche :

Le spectre FTIR de Al-MCM-41 calciné et ceux des matériaux Fe-Al-MCM-41 imprégnés par le composé de nitrate de fer et le complexe citrate d'ammonium de fer, sont représentés sur la figure III.4.

Les mêmes bandes de vibrations trouvées dans le matériau Al-MCM-41 sont observées. La bande située dans la région  $1083.80\text{ cm}^{-1}$  pour le matériau de type Al-MCM-41 associée à l'élongation vibrationnelle asymétrique T-O-T (T= Si, Al) est déplacée vers des fréquences plus basses, ( $1071.42\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1077.99\text{ cm}^{-1}$ ) après l'imprégnation par le nitrate de fer et citrate d'ammonium de fer respectivement.

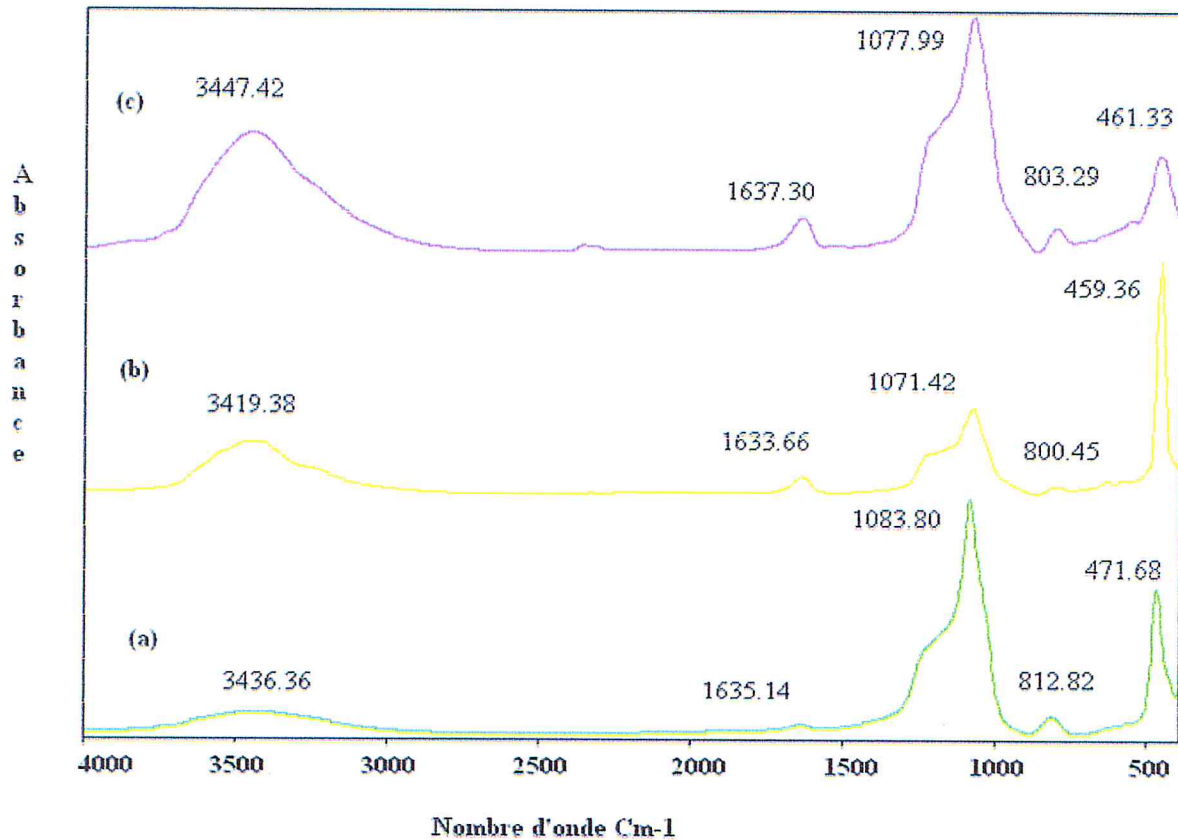


Figure III-4 : Spectre IR des matériaux

- (a) Al-MCM-41 calciné
- (b) Fe-Al-MCM-41 nitrate de fer
- (c) Fe-Al-MCM-41 citrate d'ammonium de fer



### III.3.1.3 Conclusion:

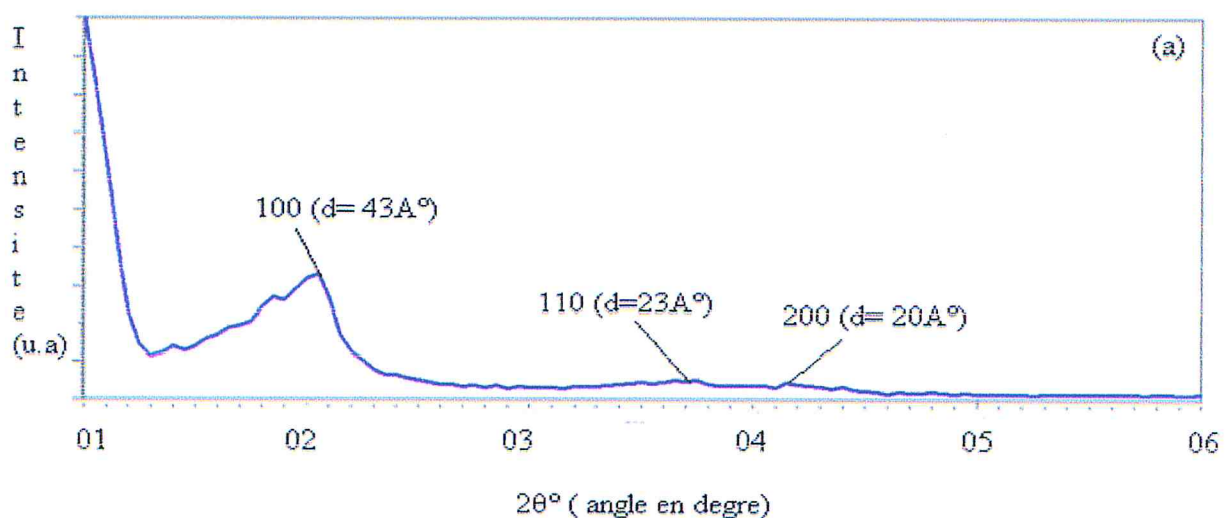
La caractérisation par spectroscopie infrarouge nous a permis de montrer que la modification de support aluminosilicate Al-MCM-41 (20) par le fer n'entraîne pas de modification structurale du matériau. Cependant, elle ne nous a pas permis de confirmer l'incorporation du fer dans la charpente comme cela a été montré par la caractérisation des matériaux Fe/Al-MCM-41 par diffraction des rayons X.

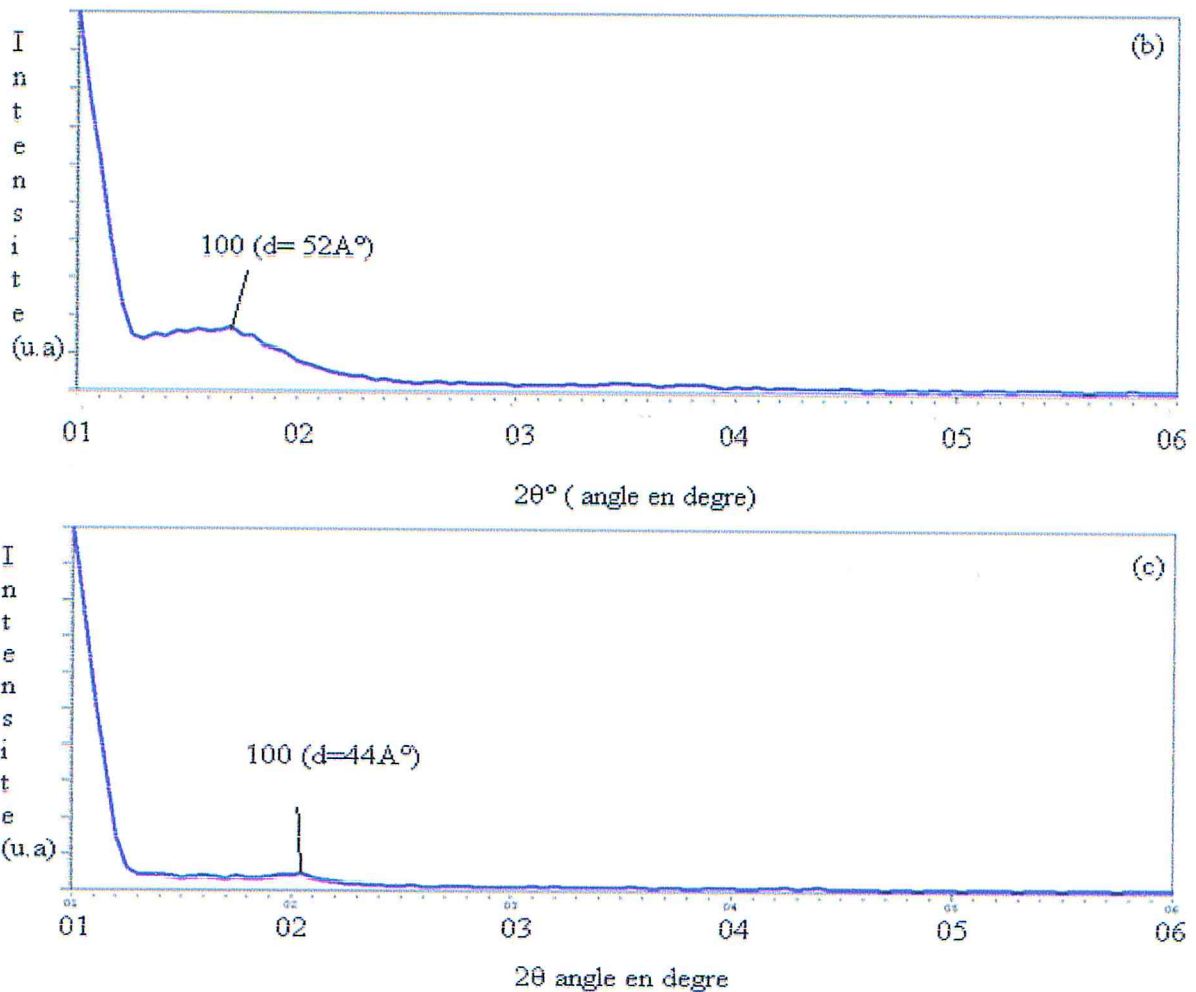
### III.3.2 Etude par diffraction des rayons X (DRX) :

La première série de catalyseur est obtenue, par les deux voies de synthèse (synthèse directe et l'imprégnation sèche) de nitrate de fer et citrate d'ammonium de fer sur le support aluminosilicate Al-MCM-41(20). Nous commenterons brièvement leurs caractéristiques.

#### III.3.2.1 Analyses DRX de Fe-Al-MCM-41 par synthèse directe :

Les figures III.5 représentent respectivement les diffractogrammes X aux bas angles ( $2\theta = 01-06^\circ$ ) des échantillons Al-MCM-41(20) (a), Fe/Al-MCM-41 (nitrate de fer) (b), Fe/Al-MCM-41 (citrate d'ammonium de fer) (c). (L'intensité réfléchie (unité arbitraire) en fonction de  $2\theta$  (angle en degré)).





**Les figures III-5 :** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux Al-MCM-41(20) (a), Fe/Al-MCM-41 (nitrate de fer) (b), Fe/Al-MCM-41 (citrate d'ammonium de fer) (c)

Comme on peut le voir sur les diffractogrammes obtenus (en géométrie de Bragg), lors de l'introduction directe de nitrate de fer, le pic principal  $d_{100}$  existe, mais moins intense que le pic  $d_{100}$  dans le matériau Al-MCM-41. Ce qui peut refléter une structure hexagonale moins ordonnée pour Fe/Al-MCM-41(nitrate de fer).

L'échantillon Fe/Al-MCM-41 (citrate d'ammonium de fer) ne présente qu'un seul pic de diffraction d'intensité très faible. L'organisation hexagonale n'est pas conservée. Ce qui explique que la structuration du réseau est détruite par l'introduction de chélate. En effet, la préparation est réalisée en milieu basique, donc la formation d'hydroxyde de fer est prioritaire (plus stable) ce dernier empêche la formation de mésophase hexagonale.

La figure III.5 montre par ailleurs, pour les matériaux Fe-MCM-41 un déplacement du pic principal  $d_{100}$  vers les petits angles, donc vers la distance



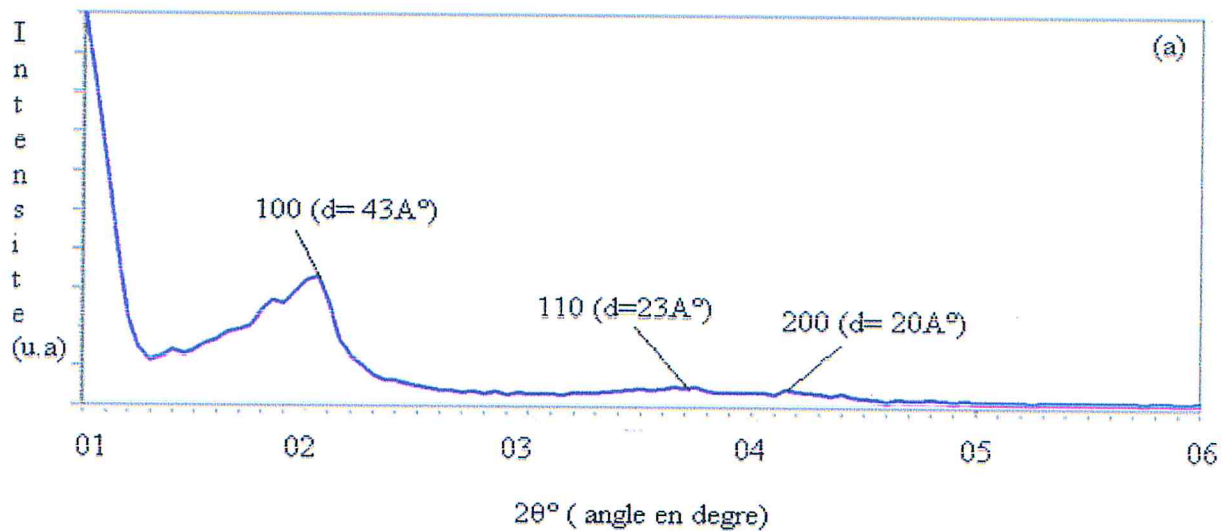
interréticulaire plus élevée donnant un paramètre de maille  $a$  plus élevé (Tableau III.2). Ceci s'explique par le fait que les cations Fe(III) plus larges (rayon ionique 0.63 Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si(IV) (rayon ionique 0.40 Å).

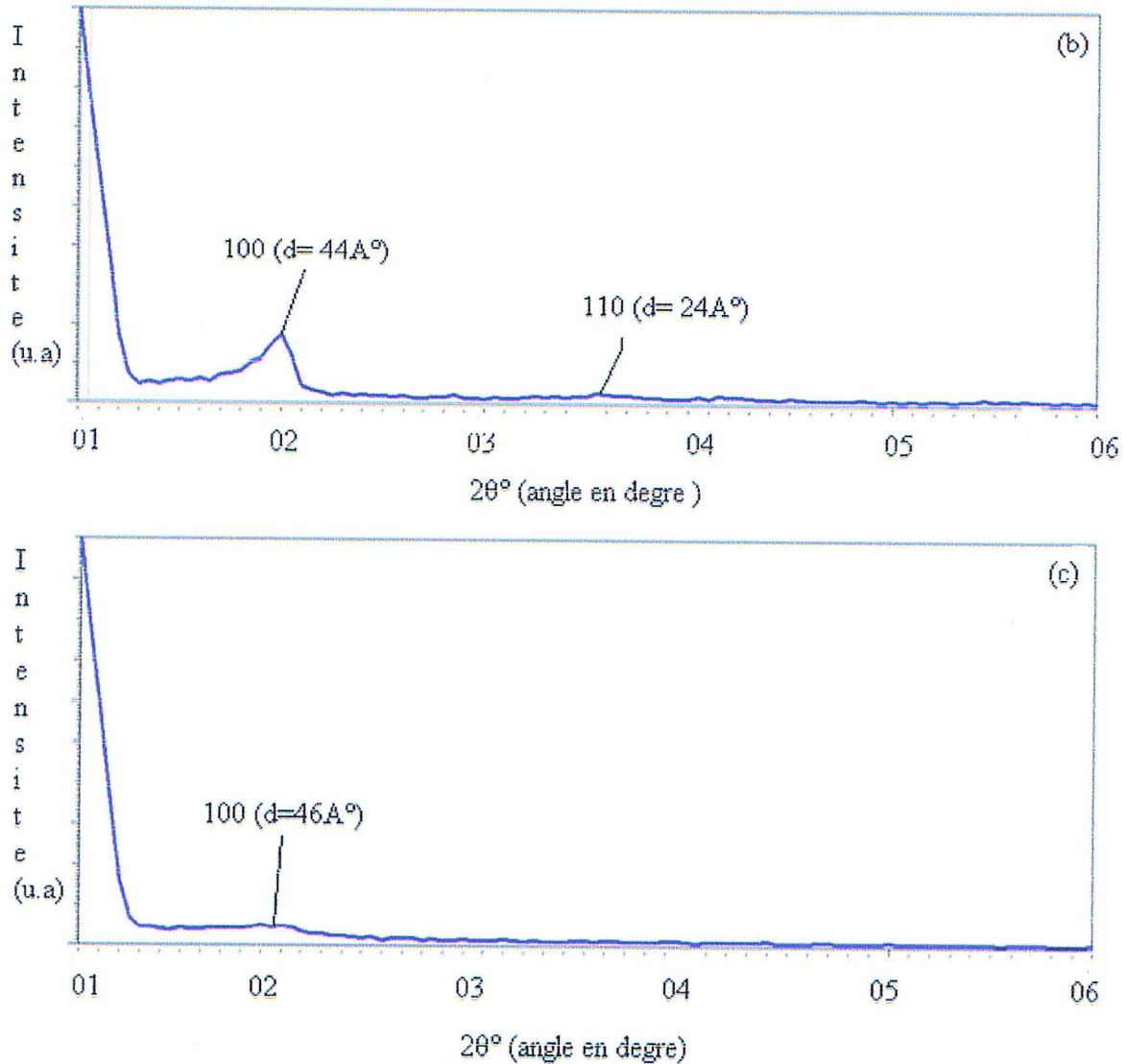
**Tableau III.2** Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau Al-MCM-41, Fe/Al-MCM-41.

Echantillons	Al-MCM-41	Fe-Al-MCM-41 (nitrate de fer)	Fe-Al-MCM-41 (citrate d'ammonium de fer)
Si/Fe	-	16	16
d (100) Å°	43	52	44
$a_0$ Å°	50	60	51

### III.3.2.2 Analyses DRX de Fe-Al-MCM-41 par imprégnation sèche :

Les figures III.6 représentent les diffractogrammes X aux bas angles ( $2\theta = 01-06^\circ$ ) des échantillons synthétisés par imprégnation sèche





**Les figures III-6:** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux Al-MCM-41(20) (a), Fe/Al-MCM-41 (nitrate de fer) (b), Fe/Al-MCM-41 (citrate d'ammonium de fer) (c)

Lors d'une imprégnation du support aluminosilicate Al-MCM-41(20) par le nitrate de fer, la structure poreuse hexagonale du composite est conservée. L'intensité du premier pic (100) est diminuée mais les pics caractéristiques (100) et (110) sont toujours visibles après imprégnation.

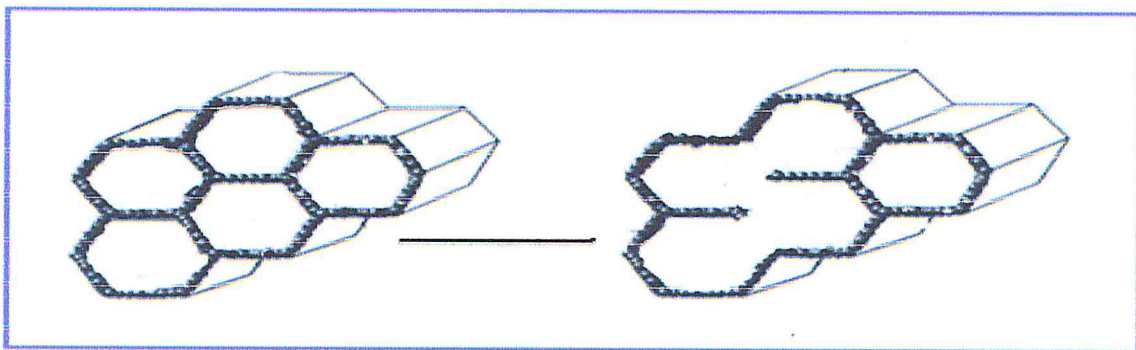
Par contre dans le cas de l'imprégnation du support Al-MCM-41(20) par le citrate d'ammonium de fer (fig (c)). On observe une diminution de l'intensité du pic principale (100), ainsi que la disparition des deux autres pics caractéristiques. L'organisation du solide est donc fortement altérée.



Les diffractogrammes des matériaux Al-MCM-41 (20), Fe/ Al-MCM-41 (nitrate de fer) et Fe/ Al-MCM-41 (citrate d'ammonium de fer) sont représentés dans les figure III.6.

La comparaison de ces diffractogrammes montre que les réflexions de Bragg ( $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ) sont toujours présentes après imprégnation du nitrate fer dans le matériau Al-MCM-41 (20), ce qui montre que la modification par le fer n'entraîne pas de modifications structurales du matériau.

Par contre, le réseau hexagonal n'est pas conservé après l'imprégnation de support Al-MCM-41 (20) par le chélate citrate d'ammonium de fer. D'après les résultats de Charmot l'épaisseur des parois silicique du matériau Al-MCM-41 est faible, lors de l'introduction du chélate, certaines parois peuvent céder. Selon le mécanisme suivant (figure III.7):



**Figure III.7 :** exemple de disparition du réseau mésoporeux hexagonale par destruction de parois siliciques.

Cette dégradation du réseau peut s'expliquer si l'on considère que l'anion chélate introduit dans les canaux interagit avec les parois via par exemple des interactions de type hydrogène, et que sa destruction ultérieure par calcination abime probablement les parois siliciques, très minces, du support [25].

#### **III.4 Conclusion :**

[25] Chormot Alexandre 2006, thèse de doctorat, université de Poitiers

Cette étude nous a permis de montrer que :

- Dans la synthèse directe de Fe/Al-MCM-41, une nouvelle bande autour de  $969\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation M-O (M=Fe) est observé. La présence de cette bande assure l'incorporation de fer dans la charpente.
- L'introduction du nitrate de fer n'entraîne pas de modification structurale du matériau et maintient la structure mésoscopique de ce dernier.



## *Chapitre IV*

---

### *Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux de type Cr/Al-MCM-41*

#### IV.1 Introduction :

Parmi les métaux les plus intéressants pour leurs propriétés catalytiques redox, le chrome est l'élément de choix. Les catalyseurs, à base du chrome, sont largement utilisés dans les réactions d'oxydation sélective de divers substrats organiques [1]. Les tamis moléculaires, contenant du chrome, ont suscité un grand intérêt dans la catalyse.

Les catalyseurs, à base de chrome supporté sur oxyde, sont très utilisés industriellement. Les catalyseurs Cr/SiO<sub>2</sub>, connus comme catalyseurs de Philips, sont utilisés pour la production du polyéthylène à haute et basse pression [2]. Les catalyseurs Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont industriellement employés pour la production de l'isobutène et du propène.

La taille des pores (15-100 Å) des matériaux mésoporeux du type M41S facilite la diffusion des grosses molécules. L'uniformité des mésopores fait que ces matériaux sont de meilleurs supports que la silice amorphe. Ceci a ouvert la voie à la préparation de nouveaux matériaux mésoporeux modifiés par le chrome [3].

L'élucidation de la distribution, de l'état d'oxydation et de la coordination du chrome dans ces matériaux est d'une importance capitale pour comprendre le rôle catalytique du chrome dans les matériaux Cr-MCM-41.

La caractérisation, de l'environnement local du chrome dans les solides mésoporeux, requiert une combinaison de différentes techniques spectroscopiques car le chrome peut changer facilement son état d'oxydation lors des traitements thermiques ou lors des traitements utilisés dans les applications catalytiques [4].

Zhidong, [5] en combinant diverses techniques spectroscopiques, a montré que le chrome est hautement dispersé dans le matériau mésoporeux Cr-MCM-41. Son état d'oxydation dépend du traitement que subit le matériau.

---

[1] M. Weckhuysen, E. I. Wachs and R. A. Schoonheydt, Chem. Rev., 96, 3327(1996).

[2] Groppo, E., C. Lamberti, S. Bordiga, G Spoto, A. Zecchina, In situ FTIR spectroscopy of key intermediates in the first stages of ethylene polymerization on the Cr/SiO<sub>2</sub> Phillips catalyst: Solving the puzzle of the initiation mechanism, Journal of Catalysis. 10 June (2006), Pages 172-181.

[3] N.Ulagappan and C. N. R. Rao, Chem. Commun., 38, 261(1996).

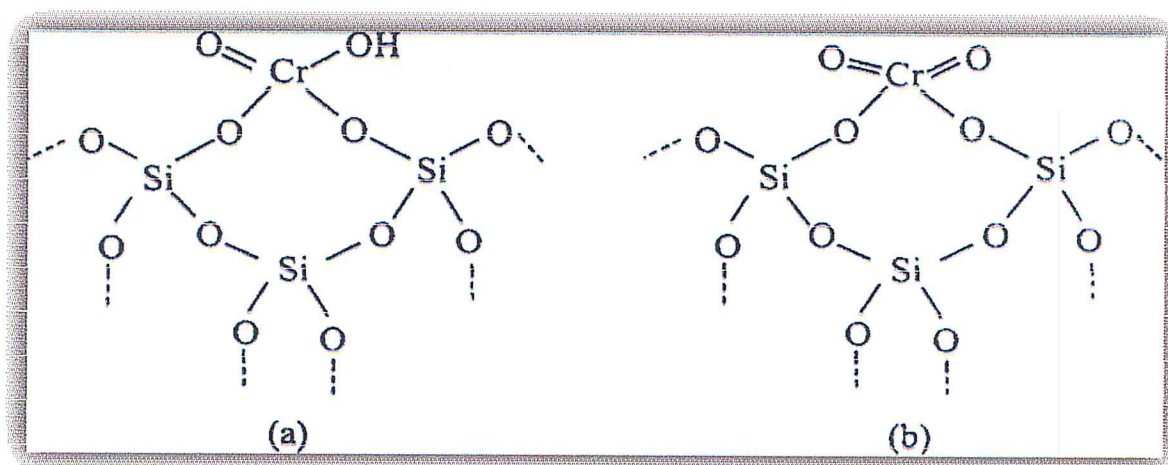
[4] Kuo-Tseng Li, Wei-Ting Weng, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 40 (2009) 48-54

[5] Z. Zhu, Z. Chang, and L. Kevan, J. Phys. Chem., B, 103, 2680 (1999).



Ulagappan et Rao [6] ont synthétisé deux matériaux mésoporeux Cr-MCM-41 à partir de deux précurseurs différents :  $\text{CrO}_3$  et  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Les matériaux obtenus à partir du premier précurseur possèdent du chrome (VI) et une petite proportion de Cr (III) tandis que ceux synthétisés à partir de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  ne possèdent que du chrome (III). Toutefois, les deux Cr-MCM-41 ne montrent, après calcination, que la présence de Cr(VI).

Sakthivel et Selvam [7] ont également synthétisé les matériaux mésoporeux de type (Cr) MCM-41 avec différents rapports Si/Cr. Les résultats obtenus montrent un faible accroissement du paramètre de maille quand la teneur en chrome dans le gel de synthèse augmente. Ceci a été expliqué par une faible incorporation du chrome dans la matrice mésoporeuse car la substitution de Si(IV) (0.40 Å) par des cations plus larges tel que Cr(III) (0.76 Å) doit entraîner un accroissement significatif du paramètre de maille. Les mêmes Auteurs, ont montré que les ions chrome sont stabilisés via les groupes silanol (Figure IV.1) d'une manière similaire à celle rapportée dans le cas de Cr-MCM-48.



**Figure IV.1** : Stabilisation des ions chrome via les groupes silanol [7].

[6] N. Ulagappan and C.N.R. Rao, Chem. Commun., 1047(1996).

[7] A Sakthivel, P.Selvam, Mesoporous (Cr) MCM-41 :A Mild and efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of cyclohexane, journal of catalysis 211,134-143 (2002)..

#### ***IV.2 Mise au point d'un protocole de synthèse pour la préparation de matériau mésoporeux aluminosilicate à base de chrome (synthèse directe) :***

Les matériaux mésoporeux de type Cr- Al-MCM-41 avec les rapports Si/Cr =16 et Si/Al =20, sont préparés par l'introduction directe du chrome dans la matrice du matériau mésoporeux de type Al-MCM-41.

Nos échantillons sont préparés selon un mode opératoire très simple qui consiste à mettre le surfactant cationique CTAB dans l'eau distillée sous agitation vigoureuse jusqu'à la dissolution totale du tensioactif. On y ajoute la solution de chrome, en maintenant l'agitation, et au bout de 30 mn, on ajoute la base hydroxyde d'ammonium. On verse au même temps le TEOS et Triisopropoxide d'aluminium, le mélange est maintenu sous agitation pendant 2heures à température ambiante, avant la mise au four à 100°C pendant 3 jours. Nos produits sont ensuite filtrés, lavés à l'eau distillée et séchés, à 40°C. Le surfactant est ensuite éliminé, par de calcination à 250 °C avec une montée de température de 1°C/mn. Cette température de calcination a été choisie inférieure à la température usuelle de calcination des précurseurs de type Al-MCM-41 (550°C) pour éviter la formation du Cr(VI). Les matériaux résultants sont de couleur verte. Après calcination, la couleur verte vire au jaune.

(La figure IV.2) résume les différentes étapes de préparation de Cr/Al-MCM-41 par synthèse directe.



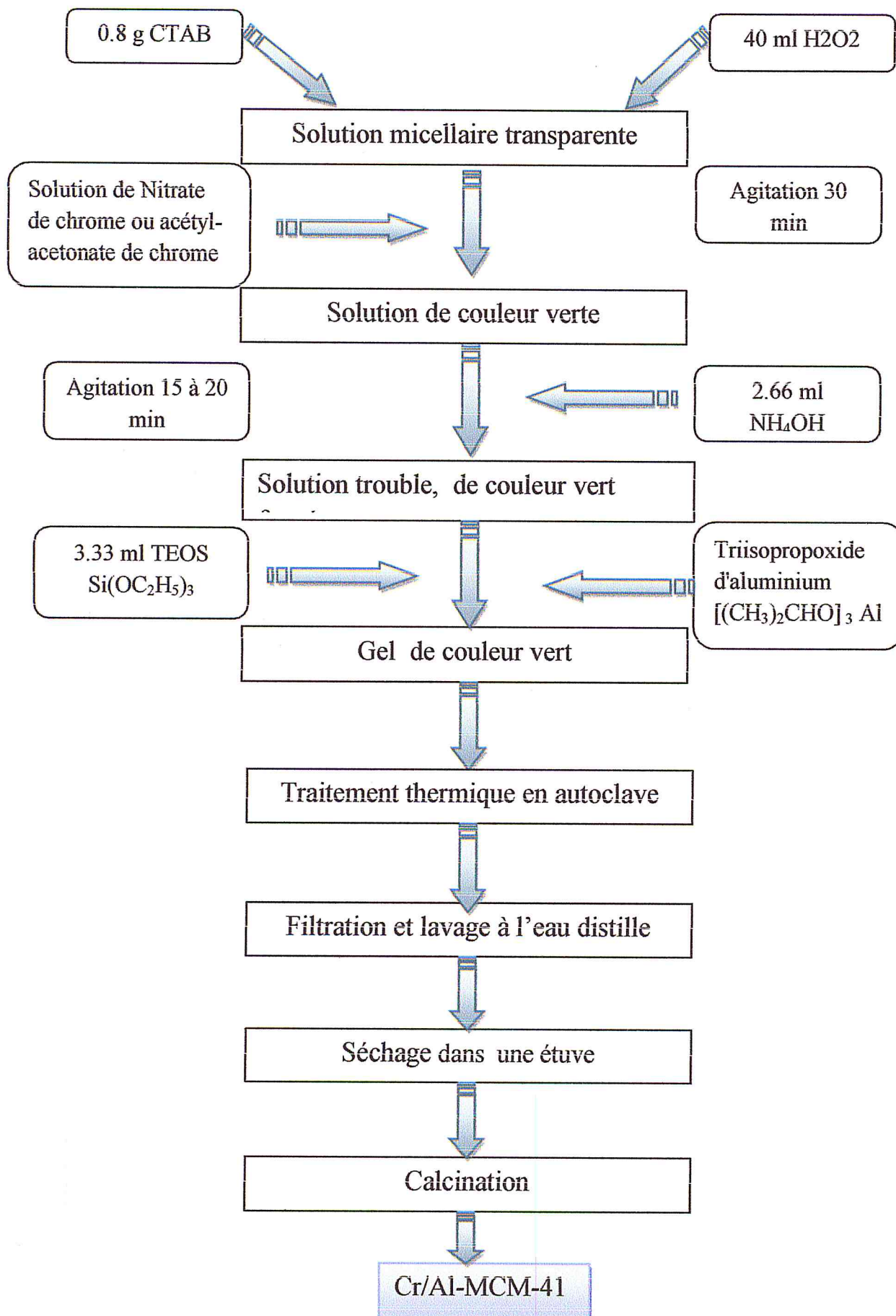


Figure IV.2 : Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux de type Cr/Al-MCM-41

### IV.3 Résultats de caractérisation et discussions :

Les résultats de la caractérisation des catalyseurs ; chrome supporté sur les matériaux aluminosilicates.

Les matériaux natifs Cr-Al-MCM-41 (nitrate de chrome) présentent une couleur verte qui vire au jaune après calcination. La couleur verte est due à la présence du chrome (III) en coordination octaédrique, alors que la couleur jaune provient de la présence des ions chromates et/ou polychromates en coordination tétraédrique [8].

#### IV.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres IR du matériau Al-MCM-41 et ceux des matériaux Cr-Al-MCM-41 de rapports Si/Cr=16, à partir de nitrate de chrome et le complexe acétylacétonate de chrome sont représentés dans la Figure IV.3. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Bandes d'absorption des matériaux Al-MCM-41 calciné et Cr-Al-MCM-41 (Si/Cr=16, Si/Al=20).

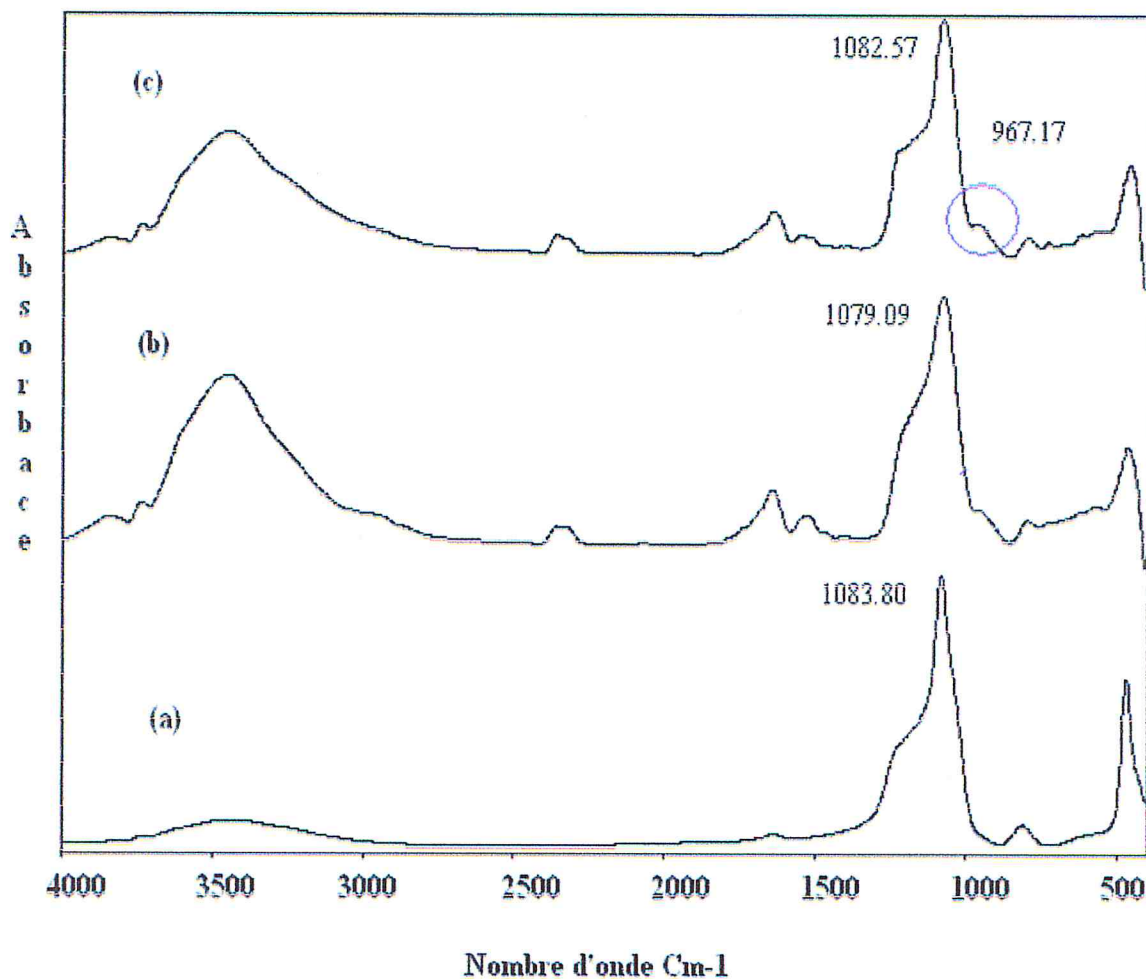
Echantillon	ν (cm-1)		
	Al-MCM-41	Cr-Al-MCM-41	
Si/Al	20	20	
Si/Fe	-	16	
Source de chrome	-	Nitrate de chrome	Acétylacétonate de chrome
Bande de déformation Si-O-Si des tétraèdres SiO <sub>4</sub>	471.68	461.79	467.37
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	812.82	798.25	797.96
Bande de déformation Cr-O	-	967.17	-
Bande de vibration d'asymétrique T-O-T (T= Si, Al)	1083.80	1082.57	1079.09
Bande de déformation H <sub>2</sub> O hors du plan	1635.14	1643.34	1643.53
Vibration de valence O-H silanols de surface	3436.36	3448.46	3449.66

[8] A Sakthivel, P.Selvam, Mesoporous (Cr) MCM-41 : A Mild and efficient heterogeneous catalyst for selective oxidation of cyclohexane, journal of catalysis 211,134-143 (2002)..



Les mêmes bandes caractéristiques de vibration du matériau Al-MCM-41 sont observées dans les matériaux Cr-Al-MCM-41. En présence du chrome nous remarquons l'apparition d'une nouvelle bande vers 960  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande a été attribuée à la vibration de déformation de Si-O liée à l'atome de chrome (Moisii et al. 2006) [9].

l'introduction directe de chrome dans la charpente Al-MCM-41 conduit à un déplacement de la bande située dans la région 1083.80  $\text{cm}^{-1}$  associée à l'élongation vibrationnelle asymétrique T-O-T (T= Si, Al) vers des nombres d'ondes plus faibles. Ce déplacement est dû à l'échange ionique de Si par Cr, dans la matrice.



**Figure IV.3:** spectre IR des matériaux

- (a) Al-MCM-41 calciné
- (b) Cr-Al-MCM-41 acétylacétonate de chrome
- (c) Cr-Al-MCM-41 nitrate de chrome

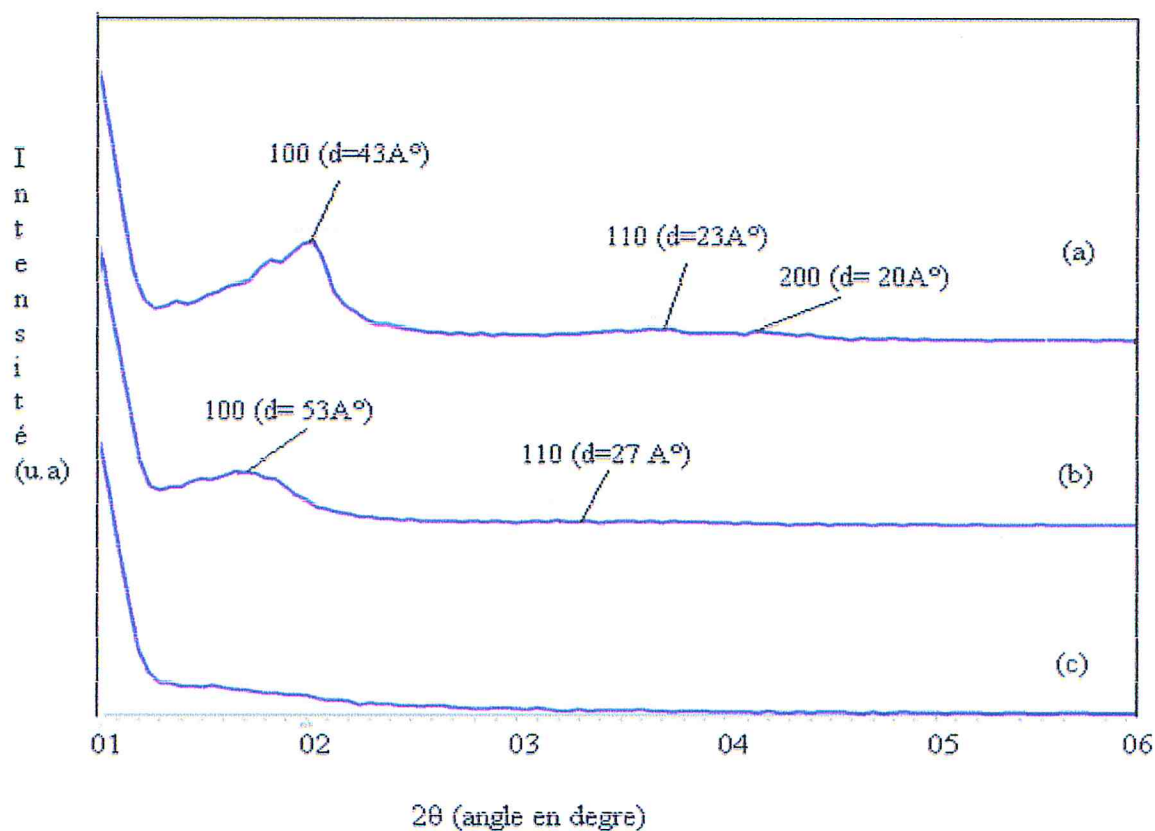
[9] Moisii, C., E. W. Deguns, A. Lita, S. D. Callahan, L. J. van de Burgt, D. Magana, and A. E. Stiegman, "Coordination Environment and Vibrational Spectroscopy of Cr(VI) Sites Supported on Amorphous Silica," *Chem. Mater.*, 18, 3965 (2006).

### IV.3.2 Etude par diffraction des rayons X (DRX) :

Une série de catalyseur est obtenue par synthèse directe de nitrate de chrome et le complexe acétylacétonate de chrome sur le support aluminosilicate Al-MCM-41(20). Nous commenterons brièvement leurs caractéristiques.

#### IV.3.2.1 Analyses DRX de Cr-Al-MCM-41 par synthèse directe :

La figure IV.4 représente les diffractogrammes X aux bas angles ( $2\theta = 01-06^\circ$ ) des échantillons Al-MCM-41(20) (a), Cr/Al-MCM-41 (nitrate de chrome) (b), Cr/Al-MCM-41 (acétylacétonate de chrome) (c). (L'intensité réfléchiée (unité arbitraire) en fonction de  $2\theta$  (angle en degré)).



**Les figures IV.4 :** diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux mésoporeux Al-MCM-41(20) (a), Cr/Al-MCM-41 (nitrate de chrome) (b), /Al-MCM-41 (acétylacétonate de chrome) (c)



La comparaison des diffractogrammes du matériau Al-MCM-41 et Cr-Al-MCM-41 de nitrate de chrome et acétylacétonate de chrome, de rapport Si/Cr=16, fait apparaître un meilleur état d'organisation du matériau Al-MCM-41 puisque l'intensité des pics dans le cas du matériau Cr-Al-MCM-41 est plus faible.

Lors de l'introduction directe de nitrate de chrome dans le support Al-MCM-41, on observe une diminution très remarquable de l'intensité du pic principale (100), mais les pics caractéristiques (100) et (110) restent présents cela prouve que la structure hexagonale de ce matériau est conservée. Il est également observé un déplacement du pic d100 vers les petits angles donc vers la distance interréticulaire plus élevée donnant ainsi un paramètre de maille plus élevé (Tableau IV.2). Ceci s'explique par le fait que les cations Cr(III) plus larges (0.76Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques du Si (IV) (0.40Å). [7]

**Tableau IV.2** Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau Al-MCM-41, Cr-Al-MCM-41 (nitrate de chrome).

Echantillons	Al-MCM-41	Cr-Al-MCM-41
Si/Cr	-	16
d (100) Å°	43	53
$a_0$ Å°	50	61

$a_0$  : paramètre de la maille calculé par la relation :  $a = 2d_{100} / \sqrt{3}$

On note sur le diffractogramme de RX de l'échantillon Cr-Al-MCM-41 (acétylacétonate de chrome) la disparition de tous les pics caractéristiques de la phase hexagonale. Ce diffractogramme de rayon X indique que ce matériau n'est pas ordonné et ne possède plus des mésopores disposés en symétrie hexagonale.

### IV.3.3 Analyse thermique :

#### IV.3.3.1 ATG – ATD du matériau mésoporeux Cr/Al-MCM-41 :

L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle du matériau Cr/Al-MCM-41 (nitrate de chrome), ont été réalisées de 20 à 700°C. Elles sont présentées en Figure IV.5.

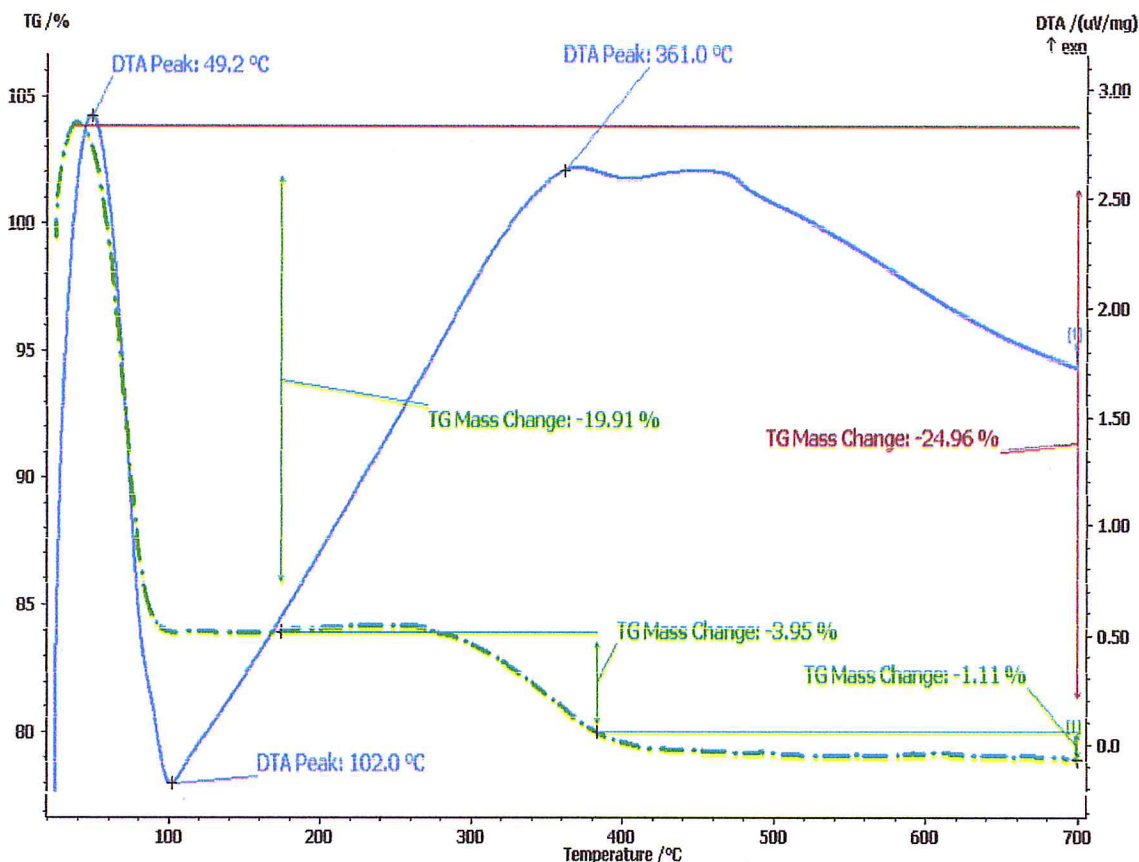


Figure IV.5 : ATG – ATD du matériau mésoporeux Cr/Al-MCM-41.

Dans le cas des échantillons Cr-Al-MCM-41, la perte totale de masse est d'environ 24.97 % entre 20 et 700°C. On observe un pic endothermique très bien défini vers 102°C avec une perte de masse d'environ 19.91% (entre 20 et 100°C). Ce dernier peut être attribué au départ supplémentaire d'eau de déshydratation de l'hydroxy-oxyde de chrome (11I) dans le composite.

Une perte de masse d'environ 3.95% est enregistrée au-delà de 200°C exactement entre (300°C et 390°C), ces pertes sont attribuées dans tous les cas, à la décomposition progressive des silanols de surface du Al-MCM-41.

La troisième perte de masse est exothermique et se situe entre 390°C et 500°C principalement. Elle pourrait provenir de la déshydratation d'hydroxydes de surface



résiduels et de la décomposition de résidus provenant de la synthèse tels que des résidus organiques (nitrate, surfactant) piégés dans le solide.

Pour les sels de nitrate supportés il a été montré que les pertes de masse principales s'effectuent à température inférieure en comparaison avec celles des sels de nitrate purs [10]. Ce phénomène suggère qu'une interaction du précurseur avec les groupes silanols des supports, favorise la dégradation du premier (à de faible température) et génère d'autant plus rapidement la phase oxyde finale.

#### ***IV.4 Conclusion :***

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, infrarouge et analyse thermique, il paraît que :

- Le chrome a pu être incorporé par synthèse directe dans la matrice aluminosilicate du matériau mésoporeux Al-MCM-41. Le chrome est en coordination octaédrique dans le matériau mésoporeux avant la calcination puis adopte une coordination tétraédrique après calcination.
- L'incorporation du chrome dans la matrice aluminosilicate entraîne une distorsion du réseau ce cela se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction des rayons X.

---

[10] Charmot, A., thèse de doctorat, université de Poitiers, (2006).

## *Chapitre V*

---

*Oxydation de l'hexanol-1 par  $H_2O_2$   
sur matériaux mésoporeux de type  
M/Al-MCM-41 (M : Cr, Fe)*



### V.1 Introduction :

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

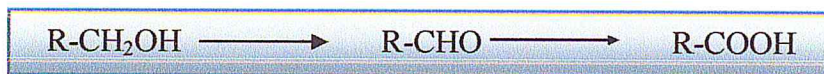
La transformation des alcools en composés carbonylés est importante pour les chimistes. Cette importance est liée aux produits résultants (aldéhydes, acide carboxyliques...etc.). Ces composés constituent, en général, des intermédiaires intéressants, au cours de la préparation de plusieurs composés comme les médicaments, les parfums, les vitamines et les additifs alimentaires [1].

### V.2 Oxydation des alcools :

L'oxydation des alcools primaires et secondaires en composés carbonylés correspondants, joue un rôle central en synthèse organique [2]. Une vaste variété de réactifs a été développée pour cette importante réaction. Pour des raisons économiques et environnementales, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'oxydation des alcools, à l'aide de l'hydroperoxyde de butyle tertiaire et/ou peroxyde d'hydrogène. En effet, ce dernier est généralement considéré comme agent oxydant pour son important pouvoir oxydant, même à température ambiante. Sa décomposition peut entraîner la formation de radicaux hydroxyles (OH<sup>°</sup>) qui ont un potentiel d'oxydation plus élevé.

Lors d'une oxydation d'un alcool seul le groupe hydroxyle est concerné. Et selon la classe chimique de l'alcool, on distingue :

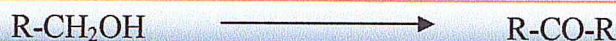
L'oxydation d'un alcool primaire donne un aldéhyde qui peut lui même s'oxyder en acide carboxylique:



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

[1] Hudlicky .M, «oxidation inorganic chemistry», ACS, Monograph Series, American Chemical Society: Washington, DC, (1990).

[2] R. A. Sheldon, J.K. Kochi. «Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds», Academic Press, New York. (1981).



### V.3 Oxydation des alcools en présence de métaux supporte sur silice :

La réaction d'oxydation sur le matériau mésoporeux de type Cr-MCM-48, a été étudiée sous diverses conditions [3]. En comparaison avec les matériaux mésoporeux Cr-MCM-41, les résultats obtenus montrent que le matériau mésoporeux de type Cr-MCM-48 est plus actif que le matériau Cr-MCM-41 et reste toujours actif après plusieurs traitements (lavage, recyclage) ; cela est dû au système tridimensionnel des pores dans le matériau mésoporeux de type MCM-48 qui stabilise les ions du chrome dans la matrice mésoporeuse.

L'incorporation du fer et du chrome dans les titanosilicates microporeux de type ETS-10 par synthèse hydrothermique ou par échange ionique fournit des propriétés redox intéressantes pour la réaction d'oxydation du cyclohexane utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant et sous des conditions modérées [4].

Une réaction d'oxydation de l'hexanol-1 a été étudiée dans notre laboratoire avec un système Mont-Cr/TBHP. La montmorillonite pontée au chrome simple donne une conversion de l'ordre de 63% avec une sélectivité en aldéhyde (hexanal) qui atteint 73% .

### V.4 Tests 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 matériaux aluminosilicatés modifiés au fer et au chrome.

Dans cette partie nous nous intéresserons exclusivement aux réactions d'oxydation catalytique. Nous avons soumis à des tests catalytiques, les différents

[3] S. E. Dapurkar, A. Sakthivel and P. Selvam, New. J. Chem., 27, 1184(2003).

[4] A.A. Valente, P. Brandao, Z. Lin, F. Gonçalves, I. Portugal, M.W. Anderson, J. Rocha



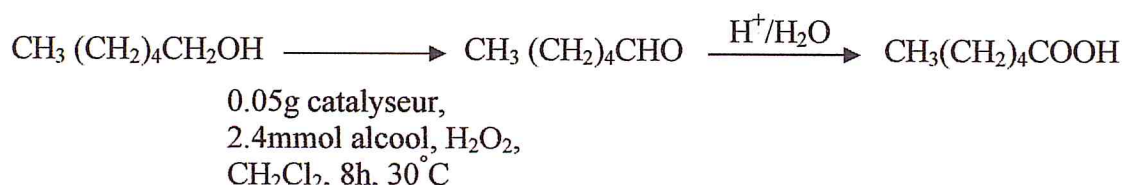
catalyseurs obtenus dans la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la température de 30°C sous une pression inerte.

#### ***V.4.1 Conduite de la réaction :***

Une quantité de catalyseur équivalente à 1/20 de l'alcool est mise dans le réacteur, à un volume de l'hexanol-1 équivalent 2.4mmol .Ce mélange est mis à 30°C, sous agitation magnétique continue et subit un barbotage pendant trente à quarante minutes (période d'homogénéisation), sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique. À l'ensemble, l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en excès (quatre équivalents), et le solvant (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est gardé à température ambiante sous une atmosphère inerte pendant le temps de la réaction (8h). En fin de réaction une filtration accompagnée d'une addition de standard interne l'octane sont réalisées pour récupérer le filtrat.

Les produits obtenus sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse (type GC/FID).

#### ***La réaction:***



#### ***V.5 Résultats et discussion :***

Sur tous nos catalyseurs, la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 conduit à la formation de l'acide hexanoïque comme produit majoritaire, dans cette partie nous présentons les résultats des essais catalytiques de nos matériaux.

##### ***V.5.1 Oxydation de l'hexanol-1 en présence d'Al-MCM-41 au fer :***

La réaction de l'hexanol-1 est réalisée à température constante (30 °C), sous un flux d'azote et en présence des supports aluminosilicates incorporées au fer par différents méthodes (imprégnation sèche et synthèse directe). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau V.1** : oxydation de l'hexanol-1 par des catalyseurs de type Fe-Al-MCM-41

Catalyseur	Rendement
Fe/Al-MCM-41 (IMP)	67.5%
Fe/Al-MCM-41 (SD)	57.5%

- Fe/Al-MCM-41 (IMP): l'introduction de fer (nitrate de fer) dans le support Al-MCM-41 par imprégnation sèche.
- Fe/Al-MCM-41 (SD): l'introduction de fer (nitrate de fer) dans le support Al-MCM-41 par synthèse directe

D'après les résultats de tableau. Les taux de conversion de l'hexanol-1 obtenus généralement moyennement élevés, après 08 heures de réaction de l'ordre 57 et 67 % de conversion. Donc le support aluminosilicate incorporé au fer, joue le rôle de catalyseur dans cette réaction. Cependant, l'incorporation du fer par imprégnation sèche conduit à un taux de conversion plus élevée que lorsque se dernier est introduit par synthèse directe. Ce résultat est tout à fait en accord avec les observations faites par analyse DRX. En effet lors d'une imprégnation du support aluminosilicate Al-MCM-41 par le nitrate de fer, la structure poreuse hexagonale du composite est conserve et l'accessibilité à l'espèce active est ainsi meilleure.

#### V.5.1.2 Oxydation de l'hexanol-1 en présence de Cr/ Al-MCM-41 :

Parmi les métaux les plus intéressants pour leurs propriétés catalytiques redox, le chrome est l'élément de choix. Les catalyseurs, à base du chrome, sont largement utilisés dans les réactions d'oxydation sélective de divers substrats organiques.

Dans la suite de ce travail nous nous proposons de remplacer le précurseur fer, introduit dans la matrice par voie direct, par le chrome réputé très active dans les réactions d'oxydation des alcools *via* les hydroppéroxydes.

Les matériaux mésoporeux de type Cr- Al-MCM-41 avec les rapports Si/Cr =16 et Si/Al =20, sont préparés par l'introduction directe du chrome dans la matrice du matériau mésoporeux de type Al-MCM-41.



Les résultats du comportement catalytique de ces matrices Cr/Al-MCM-41 dans la même réaction d'oxydation de l'hexanol-1 sont regroupés dans le tableau V.2

**Tableau V.2** : oxydation de l'hexanol-1 par des catalyseurs Cr/Al-MCM-41

Catalyseur	Rendement
Cr/Al-MCM-41 (N)	96%
Cr/Al-MCM-41 (ACAC)	90 %

- Cr/Al-MCM-41 (N) : l'introduction directe de nitrate de chrome dans le support aluminosilicate Al-MCM-41.
- Cr/Al-MCM-41 (ACAC) : l'introduction directe d'acétylacétonate de chrome dans le support aluminosilicate Al-MCM-41.

En comparaison avec les matériaux mésoporeux Fe/Al-MCM-41, les résultats obtenus montrent que le matériau mésoporeux de type Cr/Al-MCM-41 est plus actif que le matériau Fe/Al-MCM-41. Les rendements dépendent largement de la nature des précurseurs. Nous avons doublé la conversion en acide hexanoïque en remplaçant le fer par le chrome dans le réseau hexagonal de la Al-MCM-41

L'activité catalytique du chrome est influencée par son environnement lors de la synthèse.

Il ressort de ces résultats que l'insertion du chrome dans le réseau du solide *via* une solution de nitrate conduit de meilleures performances (96%).

Donc l'activité catalytique de ces catalyseurs est importante. Le matériau Cr-MCM-41 est prometteur pour cette réaction d'oxydation.

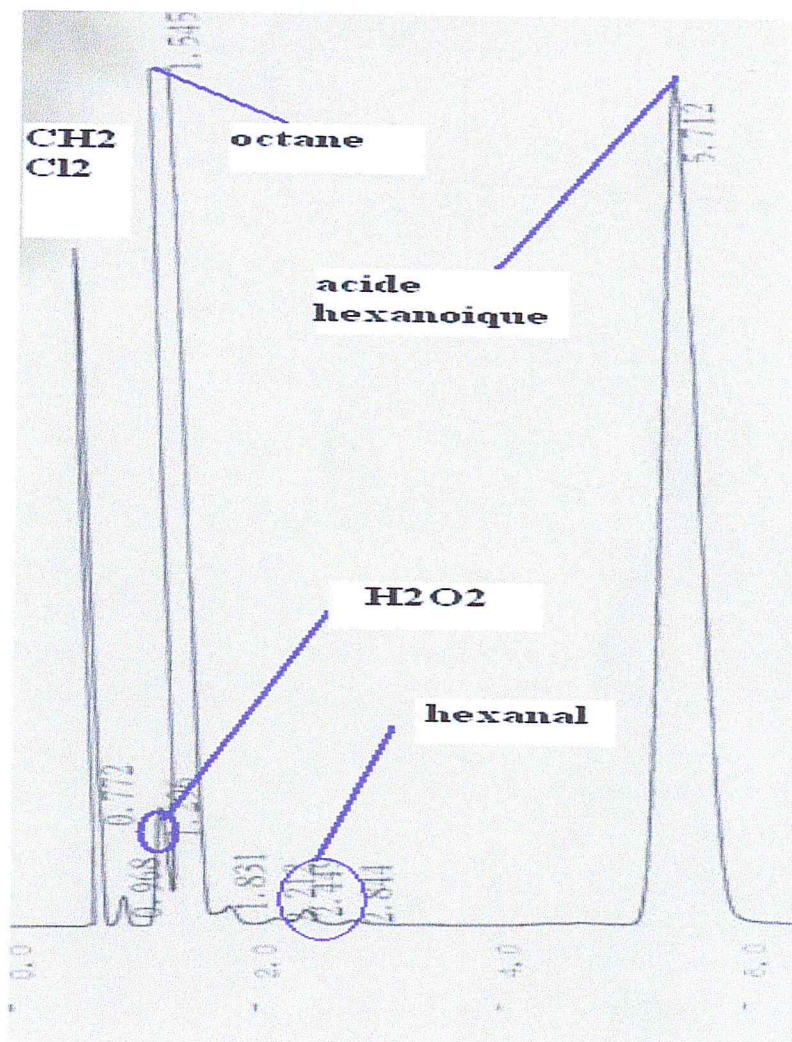


Figure V.1 : chromatogramme de catalyseur Fe/Al-MCM-41



# *Conclusion générale*

---

### *Conclusion Générale*

Ce travail qui entre dans le cadre d'une thèse de Master, est pour nous très prometteur puisqu'il nous a permis de maîtriser non seulement la synthèse des solides mésoporeux aluminosilicates à partir de tensioactifs cationique. Mais aussi la modification de ces matériaux par la synthèse directe et l'imprégnation des métaux de transition tel que le fer et le chrome.

Les propriétés structurales et texturales ont été étudiées par des méthodes physico-chimiques telles que la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse thermique

Les diffractogrammes obtenus montrent une allure caractéristique d'une structure hexagonale bien organisée pour la MCM-41 et pour la Al-MCM-41, ce qui indique que l'introduction de l'aluminium n'affecte pas la structure des matériaux mésoporeux.

La structure hexagonale du matériau mésoporeux modifiée par des composés non chélate à base fer ou chrome, que ce soit par synthèse directe ou par imprégnation sèche, est conservée, ce qui assigne que l'incorporation de ces composés n'entraîne pas de modifications structurales du matériau Al-MCM-41 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier.

Par contre l'introduction des complexes à base de fer et de chrome dans le support Al-MCM-41 affecte la structure hexagonale.

De plus, les déplacements des bandes vibrationnelles du matériau MCM-41 par l'introduction du métal (Al, Fe, Cr) indiquent l'incorporation de ces métaux dans la charpente silicique par l'échange ionique donc, la méthode spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer l'incorporation des métaux dans la charpente du solide.

L'analyse thermique ATG, ATD permet, en fonction de la température, de mettre en évidence les phénomènes de transformation physiques ou chimiques (exothermique ou endothermique) susceptibles d'affecter l'échantillon. Dans notre étude et pour le solide MCM-41, on constate que ce matériau présente des domaines de température de dégradation relativement distincts :



- de 0 à 110°C : évaporation des solvants.
- de 110 à 400°C : dégradation thermique du tensioactif.
- de 400 à 650°C : condensation des silanols

Nous avons, également constater que :

Le chrome est en coordination octaédrique dans le matériau natif puis adopte une coordination tétraédrique après calcination.

Le fer se substitue au silicium de la charpente ; il noter également qu'il pourra y avoir probablement la coexistence à coté du fer tétraédrique (fer du réseau), le fer extra-réseau.

Les résultats que nous avons exposés sont encourageants, pour cela nous avons testé nos catalyseurs dans la réaction d'oxydation, en utilisant comme réaction modèle l'oxydation du hexanol-1. en phase liquide. L'oxydation est effectuée dans des conditions normales de température et de pression. Les produits obtenus dans ce filtrat sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse (type GC/FID).

Cette analyse montre que la conversion de hexanol-1 obtenu par le système Fe-Al-MCM-41 sont moyennement élevés : de l'ordre 57 et 67 % de conversion.

En comparaison avec les matériaux mésoporeux Fe/Al-MCM-41, les résultats obtenus montrent que le matériau mésoporeux de type Cr/Al-MCM-41 est plus actif que le matériau Fe/Al-MCM-41. Nous avons doublé la conversion en acide hexanoïque en remplaçant le fer par le chrome dans le réseau hexagonal de l'Al-MCM-41.

L'activité catalytique du chrome est influencée par son environnement lors de la synthèse. Il ressort de ces résultats que l'insertion du chrome dans le réseau du solide *via* une solution de nitrate conduit a de meilleures performances (96%).

Enfin, l'étude réalisée a permis de montrer qu'il est possible d'élaborer des catalyseurs à base des matériaux mésoporeux aluminosilicates incorpores au fer ou chrome

# *Annexe*

---

*Techniques d'analyse utilisées  
au cours de ce travail.*



**Objectif :**

Il sera décrit, dans ce chapitre la procédure expérimentale qui nous permet de synthèse de nouveau matériau mésoporeux et leurs caractérisations.

- un premier temps la matière première utilisée.
- Dans le second, les techniques utilisées pour la caractérisation.

**Produits utilisés et traitement :**

Cette partie contient l'information concernant l'origine et la pureté des produits chimique utilise dans cette étude.

Tous les produits utilisés dans ce travail sont de garde analytique de source Fluka , Panreac, Riedel-deHaen et Sigma-Aldrich, ils ont été utilisés tels quels sans aucune purification.

**Les réactifs :** le principal réactif utilise également récapitulés dans le tableau suivant.

Les réactifs	provenance
CTAB (n-hexadécyltriméthylammonium bromide) > 99%	Sigma-Aldrich
TEOS (tétraéthylxosilicate) $\geq$ 98%	Sigma- Aldrich
Aluminium Triisopropylate $\geq$ 98%	Sigma-Aldrich
Nitrate de fer nonahydraté	Fluka
Nitrate de chrome noanhydraté	Fluka
Citrate d'ammonium de fer	Riedel-deHaen
Trichlorure de chrome(III) hexahydrate	Panreac
Urée	Fluka
Chlorure de sodium	
Peroxyde d'hydrogène 29-31%	-
Hexanol-1 98%	-

**Les solvants** : nous avons rassemble dans le tableau suivant les solvants utilisés durant ce travail.

Les solvants	provenance
Toluéne	Panreac
l'acetylacétoéne.	-
d'ether de pétrole	Sigma-Aldrich
dichlorométhane	Panreac
octane $\geq 96\%$	Fluka

**Les gaz** : dans le tableau suivant sont rassemblés les spécifications des gaz que nous utilisons dans cette étude

GAZ	provenance	Utilisation
Azote	Air liquide	Montage de l'oxydation et alimentation CPG
AIR		Calcination
Oxygène	Air liquide	CPG
Hydrogène	//	CPG

### ***Caractérisation des échantillons:***

La connaissance des caractéristiques des composés, obtenus à chaque étape de la synthèse, nous permettra de mieux comprendre le déroulement de cette dernière, d'établir des liens entre les paramètres de préparation et les caractéristiques des matériaux finaux et de réajuster le mode d'obtention de ceux-ci. L'acquisition de ces connaissances dépend du choix adéquat des techniques de caractérisation. Nos résultats de synthèse sont obtenus grâce des différentes techniques.

### ***La diffraction des rayons X :***

La diffraction des rayons X, sur poudre, va permettre de déterminer non seulement la structure des différentes silices mésoporeuses synthétisées, mais aussi les distances de répétition.

Les pics de diffraction suivent la loi de Bragg qui est donnée par la relation:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

**Equation 1**

Avec  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  longueur d'onde de la source excitatrice en cuivre. Le paramètre  $d_{(hkl)}$  en  $\text{\AA}$  est la distance de réticulaire entre les différents plans (hkl). Typiquement, le diffractogramme d'une phase hexagonale présente s'écrit plusieurs réflexions attribuées aux plans (100), (110), (200). L'expression qui donne la distance, entre plans réticulaires, dans un réseau hexagonal est :

$$d_{(hkl)} = 1/\sqrt{4/3a^2 (h^2+k^2+hk) + l^2/c^2}$$

**Equation 2**

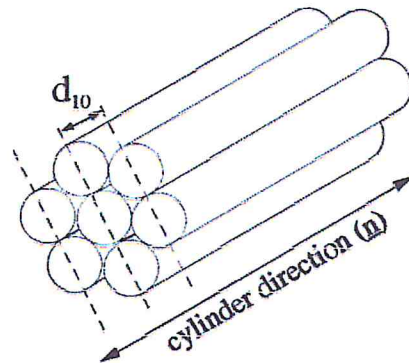
avec a, b et c les paramètres de maille tels que  $a=b$  et c, étant la longueur des pores, est très grand. Ainsi dans ( l'équation 2) le rapport  $l^2/c^2=0$  de telle sorte qu'on peut retrouve les distances entre les différents plans en fonction de a ou d tableau 1. ainsi la première réflexion plus intense correspond au plan (100) et sort à une distance  $d(100)$  traduite d'une unité en 2O de la relation 1. Les réflexions suivantes sortent à des distances en fonction de  $d(100)$  très précises (tableu1), caractéristiques d'une phase hexagonale. Puisque ces matériaux ne sont pas cristallins au niveau atomique. On n'observe aucune réflexion aux grands angles, toutes les réflexions sortent entre  $2^\circ$  à  $6^\circ$  en  $2\theta$ . Pour certains de ces composes une seule réflexion distincte (attribuée au plan(100) est identifiable sur le diffractogramme bien qu'ils se soient avérés contenir des quantités substantielles de MCM-



41 .Corma et al. [Corma1997] a récemment démontré que ce type de diffractogramme était du à la présence de tres petites cristallites de silice mésoporeuses moins ordonnées.

**Tableau 1:** indexation des réflexions dans une phase hexagonale

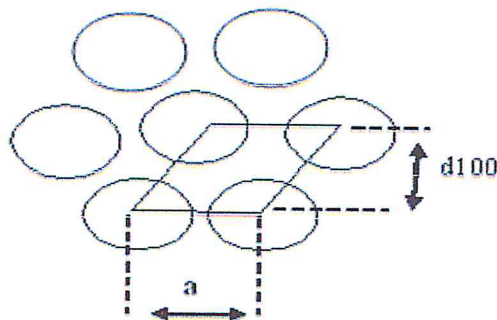
Plan	Idexation des réflexions des plans $d(hkl)$ par rapport à $a$ ou $d(100)$
(100)	$d_{100} = a\sqrt{3}/2$
(110)	$d_{110} = a/2 = d_{100}/\sqrt{3}$
(200)	$d_{200} = a\sqrt{3}/4 = d_{100}/2$



**La figure 1 :** présente la distance de répétition  $d$  déterminée par diffraction des RX

Le premier pic, plus intense, est indicatif de la réflexion par les plans 100. Sa localisation nous permet de calculer le paramètre de maille ( $a$  Å) à partir de la relation :

$$a = 2d_{100} / \sqrt{3}$$

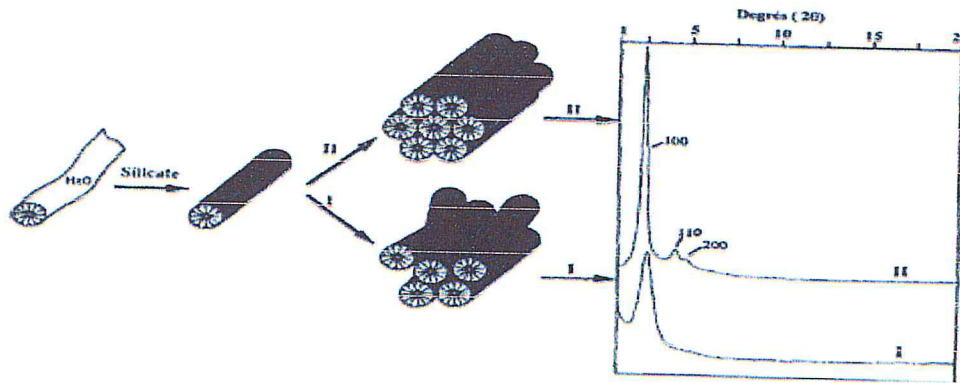


**La figure 2 :** relation entre la valeur de  $d_{100}$  et le paramètre de maille  $a$

En considérant un matériau mésoporeux constitué de canaux rectilignes, parallèles entre eux et empilés hexagonalement, la réflexion principale provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires. Des réflexions secondaires, moins intenses, caractérisent les distances interréticulaires 110, 200, 210 et 300, indicatrices d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux Figure 4 et diffractogramme II de la

**figure 3 [1].** La régularité des canaux est bidimensionnelle, dans un plan perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques, ce qui explique le fait que le troisième indice de Miller est toujours nul.

L'absence des réflexions secondaires 110, 200,... indique un réseau désordonné de canaux (cas des matériaux de type MSU avec une structure en forme de vers) (diffractogramme I de la figure 3.

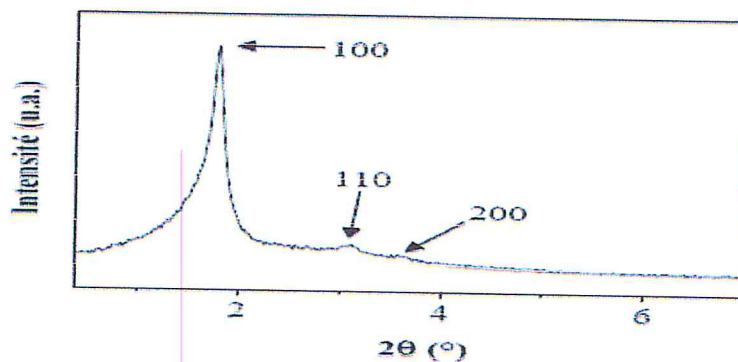


**Figure 3:** Diffractogrammes X aux bas angles de matériaux mésoporeux :

I : arrangement non régulier des canaux (type MSU, par exemple)

II : MCM-41 possédant une organisation hexagonale : présence de réflexions secondaires.

Des mesures par DRX aux bas angles des matériaux mésoporeux révèlent en général plusieurs réflexions dont une qui est très intense (Figure 4). Celles-ci proviennent d'un phénomène de diffraction ayant lieu au niveau des seuls éléments périodiques de la structure que sont les canaux. Les distances de répétition  $d$  peuvent être obtenues à partir des angles  $2\theta$  et de la relation de Bragg.



**Figure 4 :** Exemple d'un diffractogramme X aux bas angles d'un matériau mésoporeux possédant une structure ordonnée de canaux.

[1] C.Y. Chen, S.O. Xiao, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 4 (1995) 20.



### ***Identification des espèces par Spectroscopie FTIR :***

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique optique qui permet d'étudier les liaisons chimiques et donc de mettre en évidence les fonctions chimiques existantes dans un échantillon. Le rayonnement infrarouge est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800  $\text{cm}^{-1}$  et 10  $\text{cm}^{-1}$ . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en trois parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge, qui s'étend de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions.

La technique de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'identifier les groupements présents au sein de la matrice de silice, tels que les groupements silanols (liés ou isolés) et les ponts siloxanes Si-O-Si. Sous l'action du rayonnement infrarouge, les liaisons interatomiques entrent en vibration à des longueurs d'onde propres à chaque groupement et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. La longueur d'onde d'absorption dépend en premier lieu de la liaison, mais aussi de l'environnement dans lequel elle se trouve. Ainsi, selon qu'un groupement silanol est lié ou isolé, la longueur d'onde d'absorption de la liaison Si-O est différente.

Les spectres infrarouges ont été collectés en utilisant un équipement IR-FT JASCO-4100. Les poudres mésoporeuses ont été dispersées dans une matrice de KBr (10% en poids) utilisée comme référence. Les échantillons sont ensuite maintenus sous vide à des pressions inférieures à 10<sup>-4</sup> mbar. Les spectres sont enregistrés en mode réflexion diffuse avec une résolution spectrale fixée à 8  $\text{cm}^{-1}$ , un nombre, de scans de 50 et un temps d'acquisition de 5 minutes. Le spectre IRTF a été enregistré dans l'intervalle de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***Analyses thermiques***

#### ***Analyse thermogravimétrique (ATG)***

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage d'un échantillon et permet de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux "bruts de synthèse". Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sur une gamme de températures allant de 20 à 700°C.



### ***Analyse thermique différentielle (ATD)***

Cette méthode permet d'étudier l'élimination thermique des molécules organiques occluses dans les micropores des matériaux "bruts de synthèse" par l'enregistrement au cours du chauffage des variations enthalpiques (endothermiques ou exothermiques) liées aux réactions de désorption ou de décomposition. Elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon à étudier et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute transformation cristalline où tout départ de molécules entraîne une différence de température  $\Delta T$  entre la référence et le produit analysé, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic. La transformation est exothermique si  $\Delta T > 0$  et endothermique si  $\Delta T < 0$ .

Les enregistrements peuvent être réalisés sous différentes atmosphères, le plus souvent l'air, l'oxygène ou l'argon. L'évacuation d'eau d'une structure microporeuse se traduit toujours par un endotherme et ce, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Par contre, dans le cas d'une molécule organique, le départ conduit à un signal endothermique sous argon et exothermique sous atmosphère oxydante ( $O_2$  ou air) en raison de la combustion des molécules organiques.

Les enregistrements ont été effectués sur un thermoanalyseur, avec une vitesse de chauffage de  $5^\circ C/min$  sur une gamme de températures allant de  $20$  à  $700^\circ C$

### ***Analyse des produits de réaction***

#### ***Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG).***

#### ***Description de la chromatographie utilisée :***

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

#### ***Principe de fonctionnement :***

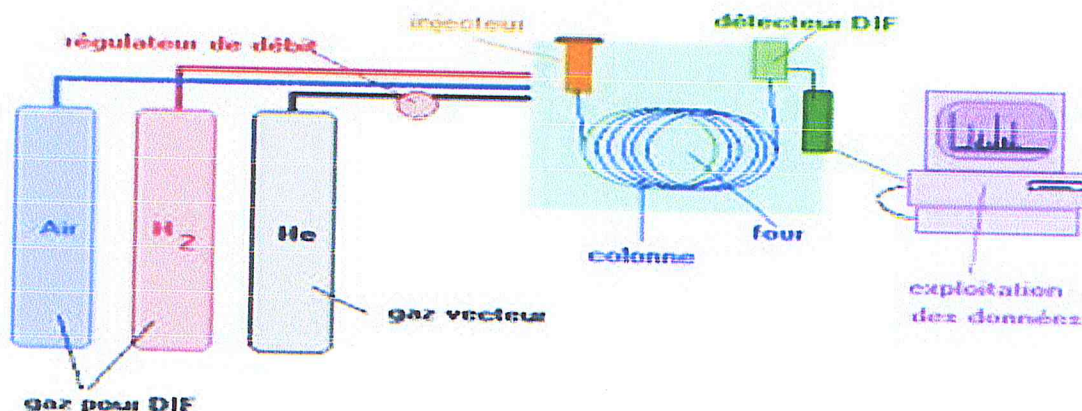


Figure 5: Schéma d'un appareil chromatographe

### Conditions opératoires :

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

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

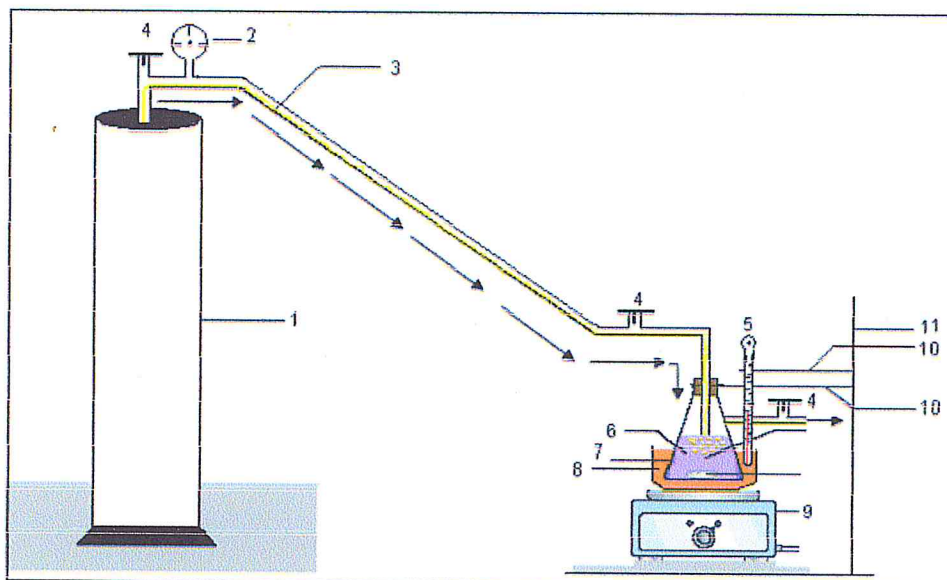
Les conditions opératoires sont choisies suivant les polarités des composants de l'échantillon :

- Colonne OV17.
- Gaz vecteur : hélium (He).
- Température de la colonne : l'analyse est effectuée à programmation de température de 40°C jusqu'à 140°C avec une vitesse de chauffage de 6°C/min.

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

- Température de l'injecteur 200°C.
- Température du détecteur 220°C.
- Le temps d'analyse est de 45 min
- Atténuation égale à un avec une sensibilité de 1400

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



**Figure 6:** Schéma d'un réacteur d'oxydation de l'hexanol-1

1- Bouteille d'Azote.

2- Manomètre.

3- Azote (gaz inerte).

4- Robinet à deux voies.

5- Thermo couplé

6- Mélange réactionnel.

7- Réacteur.

8- Huile (pour garder la température constante).

9- Plaque chauffante.

10- Pince

11- Statif.